

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

②

(11)Publication number : 2000-159881

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C08G 65/321
C04B 24/26
C07C 67/08
C07C 69/54
// C08F 20/28
C08F290/06
C08F299/02
C04B103:40

(21)Application number : 11-269434

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : HIRATA TAKESHI TSUYOSHI
YUASA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 10268121 Priority date : 22.09.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-quality gel-free ester by distilling off the water of reaction formed in the esterification of an alkoxypolyalkylene glycol with (meth)acrylic acid and allowing an anti-gelling agent to act on the distillate containing the water of reaction.

SOLUTION: An alcohol represented by the formula: $R1O(R2O)_nH$ and exemplified by an alkoxypolyalkylene glycol, (meth)acrylic acid, an acid catalyst, and a polymerization inhibitor are fed into a solvent (e.g. cyclohexane) in a reactor and subjected to an esterification reaction at 30-140° C at a solvent recirculation rate of 0.5 cycle/hour or above. For the purpose of preventing gel formation when the water of reaction formed during or after the reaction, low-boiling materials, and an azeotropically distilled dehydrating solvent are distilled out of the reactor, and condensed in a condenser, 0.1-1,000 ppm, based on the materials, of an anti-gelling agent such as phenothiazine is added to the distillate from e.g. the top of the condenser. In the formula, R1 is a 1-30C hydrocarbon group; R2O is a 2-18C oxyalkylene; and n is 0-300.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3068619

[Date of registration] 19.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

文献 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159881

(P2000-159881A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 65/321		C 0 8 G 65/32	
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F
C 0 7 C 67/08		C 0 7 C 67/08	
69/54		69/54	Z
// C 0 8 F 20/28		C 0 8 F 20/28	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 34 頁) 最終頁に続く

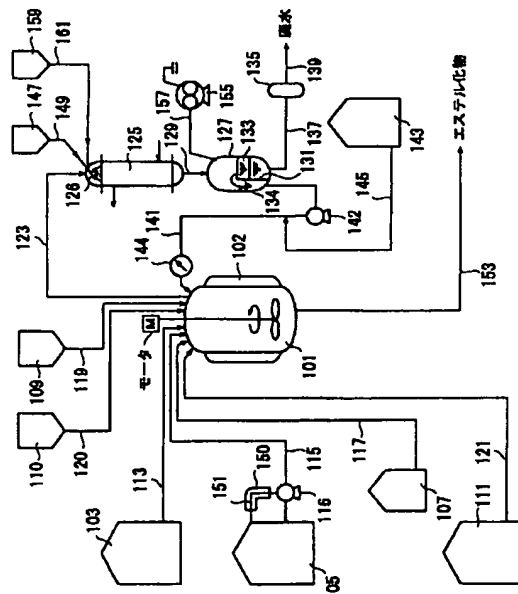
(21) 出願番号	特願平11-269434	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年9月22日 (1999.9.22)	(72) 発明者	枚田 健 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平10-268121	(72) 発明者	湯浅 務 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成10年9月22日 (1998.9.22)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 エステル化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エステル化反応時に生成する反応生成水を留出させたときにゲル状物が発生するのを有効に防止し、高品質のエステル化物を効率よく製造することのできるエステル化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルコールと、(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によるエステル化物の製造方法において、前記エステル化反応時に生成する反応生成水を留出させ、該反応生成水を含む留出物に対してゲル化防止剤を作用させることを特徴とするエステル化物の製造方法により達成される。

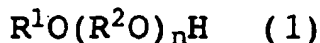


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)：

【化1】



(ただし、 R^1 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 R^2O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2O の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2O の繰り返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびに n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、0～300の数である)で示されるアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によるエステル化物の製造方法において、エステル化反応時に生成する反応生成水を留出させ、該反応生成水を含む留出物に対してゲル化防止剤を作用させることを特徴とするエステル化物の製造方法。

【請求項2】 前記ゲル化防止剤は反応生成水を含む留出物を凝縮させる領域で作用させる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記ゲル化防止剤はコンデンサ内で作用させる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 前記ゲル化防止剤は留出物を凝縮させるコンデンサの塔頂近傍に作用させる、請求項3に記載の方法。

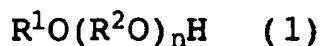
【請求項5】 前記エステル化反応を脱水溶剤中で行いかつゲル化防止剤を脱水溶剤と同種の溶剤と混合した形態で作用させる、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 前記ゲル化防止剤は溶剤溶解性を有する、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 前記式(1)において、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、2～300の数である、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 ゲル化防止剤をエステル化反応時に生成する反応生成水を含む留出物に対して作用させながら、下記式(1)：

【化2】

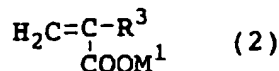


(ただし、 R^1 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 R^2O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2O の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2O の繰り返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびに n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1～300の数である)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールを

2

(メタ)アクリル酸とエステル化反応することにより、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)を得、該アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)5～98重量%、下記式(2)：

【化3】



(ただし、 R^3 は水素もしくはメチル基を表わし、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす)で示される(メタ)アクリル酸系単量体(b)95～2重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(c)0～50重量%(但し、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%)を共重合することを特徴とする、セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エステル化物の製造方法に関するものである。より詳しくは、本発明は、アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応により、高品質の(メタ)アクリル酸エステル類(本明細書中では、単に「エステル化物」ともいう)を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】本発明はまた、上記方法によって製造されたエステル化物を用いたセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】セメント分散剤や炭酸カルシウム、カーボンブラック、インクなどの顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、CWM用分散剤、増粘剤等に使用される重合体成分の原料となる各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分は、アルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とをエステル化反応することにより得られる。こうしたエステル化反応では、同時に反応生成水が副生するため、この反応生成水を反応系から除去しないと(すなわち、反応生成水がたまる

と)、平衡反応ゆえにエステル化物を生成する方向に反応が進まなくなる。そのため、例えば、特開平9-328346号公報の比較例1に見られるように、セメント分散剤に使用される重合体成分の原料となる各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分を合成するのに、水分離器を設け、反応生成水を分離できるようにする手法がとられている。より詳しくは、エステル化反応によるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体の合成として、反応器(セパラルフラスコ)に温度計、攪拌機および水分離器を設け、反応生成

水を分離できるようにした反応装置に、メタクリル酸、メトキシポリエチレングリコール（オキシエチレン基の平均付加モル数：10モル）、酸触媒として硫酸、重合禁止剤としてフェノチアジン、溶剤としてシクロヘキサンを仕込み攪拌しながら加熱し、常圧下にシクロヘキサン-水共沸物を留出させ、反応生成水を水分離器で除去しながらシクロヘキサンを還流させる、というものである。

【0004】しかしながら、上記公報に開示されているように、エステル化反応の際に、反応生成水を分離除去するために水分離器を設けること以外は、該反応生成水を分離除去する上での技術的課題等に関して現在までに報告されたものはないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、高品質のエステル化物を効率よく製造するべく鋭意研究を進める過程で、溶剤-反応生成水の共沸物を留出し凝縮するときに、ゲル状物が形成され、その一部は溶剤とともに還流されることにより、反応器内に不純物として留まり、最終的な製品中に混入され、該製品（例えば、セメント分散剤、顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、CWM用分散剤、増粘剤など）の性能及び品質を低下させることになるほか、工業化してエステル化物を大量生産する場合には、該ゲル状物が、反応生成水の凝縮-分離除去手段に用いられる配管や装置（例えば、コンデンサなど）の内壁などに付着していき、凝縮時の熱交換効率の低下を招くことにもなり、さらに、繰り返し（いわば、連続的に）運転する場合には、コンデンサや配管内の流体（主に凝縮後の液体）の流れを悪くし、ひいては閉塞を招くおそれがあるため、定期的に運転を止めてコンデンサや配管内部を洗浄し該ゲル状物を取り除く必要があるなど、ゲル状物に起因する多くの技術的課題が生じることがわかってきた。

【0006】したがって、本発明の目的は、反応生成水を分離除去する際に生ずる技術的課題を解決してなるエステル化物の製造方法を提供するものである。

【0007】本発明の他の目的は、こうした技術的課題を生じさせる元凶ともいえるゲル状物の発生そのものを防止し、高品質のエステル化物を効率よく製造することのできるエステル化物の製造方法を提供するものである。

【0008】本発明のさらなる目的は、本発明の方法によって製造された不純物（ゲル状物）含量の少ないエステル化物を用いた優れたセメント分散能を有するセメント分散剤用のポリカルボン酸系共重合体の製造方法に関するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために、高品質のエステル化物を効率よく製造することのできる方法につき、鋭意検討した

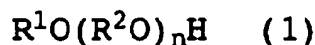
結果、反応生成水を分離除去する際に生ずるゲル状物の多くはポリ（メタ）アクリル酸であって、かかるゲル状物は、低沸点の原料の一部が、溶剤-反応生成水の共沸物とともに留出され凝縮されるときに（液相反応により）形成されるものであるとする、発生メカニズム（発生原因）を突き止め、これに基づき極めて効果的に該ゲル状物の発生を防止することのできる解決策を見出し、当該知見に基づき本発明を完成するに至ったものである。

【0010】すなわち、本発明の目的は、以下の（1）～（8）に示すエステル化物の製造方法により達成されるものである。

【0011】（1） 下記式（1）：

【0012】

【化4】



【0013】（ただし、 R^1 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 R^2O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2O の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2O の繰り返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびに n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、0～300の数である）で示されるアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によるエステル化物の製造方法において、エステル化反応時に生成する反応生成水を留出させ、該反応生成水を含む留出物に対してゲル化防止剤を作用させることを特徴とするエステル化物の製造方法。

【0014】（2） 前記ゲル化防止剤は反応生成水を含む留出物を凝縮させる領域で作用させる、上記（1）に記載の方法。

【0015】（3） 前記ゲル化防止剤はコンデンサ内で作用させる、上記（1）または（2）に記載の方法。

【0016】（4） 前記ゲル化防止剤は留出物を凝縮させるコンデンサの塔頂近傍に作用させる、上記（3）に記載の方法。

【0017】（5） 前記エステル化反応を脱水溶剤中で行いかつゲル化防止剤を脱水溶剤と同種の溶剤と混合した形態で作用させる、上記（1）～（4）のいずれか1つに記載の方法。

【0018】（6） 前記ゲル化防止剤は溶剤溶解性を有する、上記（5）に記載の方法。

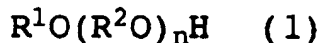
【0019】（7） 前記式（1）において、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、2～300の数である、上記（1）～（6）のいずれか1つに記載の方法。

【0020】（8） ゲル化防止剤をエステル化反応時

に生成する反応生成水を含む留出物に対して作用させながら、下記式(1)：

〔0021〕

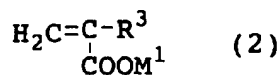
〔化5〕



〔0022〕(ただし、 R^1 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 R^2O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2O の繰返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2O の繰返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびに n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1～300の数である)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールを(メタ)アクリル酸とエステル化反応することにより、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)を得、該アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)5～98重量%、下記式(2)：

〔0023〕

〔化6〕



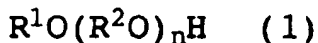
〔0024〕(ただし、 R^1 は水素もしくはメチル基を表わし、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす)で示される(メタ)アクリル酸系単量体(b)95～2重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(c)0～50重量%(但し、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%)を共重合することとを特徴とする、セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

〔0025〕

〔発明の実施の形態〕第一の概念によると、本発明は、下記式(1)：

〔0026〕

〔化7〕



〔0027〕(ただし、 R^1 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 R^2O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2O の繰返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2O の繰返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびに n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、0～300の数である)で示されるアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によるエステル化物の製造方

法において、エステル化反応時に生成する反応生成水を留出させ、該反応生成水を含む留出物に対してゲル化防止剤を作用させることを特徴とするエステル化物の製造方法を提供するものである。これにより、反応系内の反応生成水を反応系外に留出してから凝縮液化し分離除去する間に、反応生成水とともに反応系外に留出されてくる低沸点の原料である(メタ)アクリル酸等により生ずるゲル状物(ポリ(メタ)アクリル酸等)の発生そのものを効果的に防止することができるものである。

〔0028〕本明細書において、「留出物」とは、反応槽から留出されてなるもの(混合物)を意味し、エステル化反応工程中あるいはエステル化反応工程終了後の脱水溶剤留去工程などの工程の種類にかかわらず、反応槽から留出されるものすべてを包含する。よつて、本発明による留出物は、存在する状態は特に制限されず、ガス状または液状のいずれの状態でも存在していてもよい。すなわち、本明細書における「留出物」は、特記しないかぎり、エステル化反応工程時に生成し、反応槽から留去される反応生成水、該反応生成水を反応槽から留出する際に一緒に留出される原料、特に(メタ)アクリル酸、さらに必要に応じて反応生成水と共沸させる目的で反応槽に加えられる脱水溶剤を含む留出物；ならびにエステル化反応工程終了後の脱水溶剤留去工程中に反応槽から留去される脱水溶剤、及び該脱水溶剤を反応槽から留出する際に一緒に留出される原料、特に(メタ)アクリル酸を含む留出物などを包含する。なお、ここでいう反応槽は、その名称に拘泥されるものではなく、反応器、反応容器および反応釜などと同じ意味内容で用いられるものであって、最も広く解されるべきものである。以下、説明の都合上、これら中の表現を適当に用いることもあるが、個々の持つ狭い意味内容に本発明が限定されるべきものではない。同様に、後述するコンデンサ(凝縮器)も水分離器もその名称に拘泥されるものではなく、最も広く解されるべきものである。

〔0029〕なお、本発明の請求項1において使用される「留出物」は、エステル化反応工程中に生成しかつ反応槽から留去される反応生成水を含むものであり、通常、上記反応生成水のほかに、該反応生成水を反応槽から留出する際に一緒に留出される原料、特に(メタ)アクリル酸、および必要に応じて反応生成水と共沸させる目的で反応槽に加えられる脱水溶剤を含むものである。

〔0030〕本発明の製造方法において、エステル化反応時に生成する反応生成水などの留出物に対して作用させるために用いられるゲル化防止剤としては、反応生成水と共に留出されてくる低沸点の原料の留出段階、特に凝縮段階での重合反応を抑えられ、反応槽からコンデンサへの立ち上がり管のフランジ部などで発生するゲルの形成、即ち、コンデンサのチューブや反応槽とコンデンサとの間の連結管のつまりを抑制できるものであれば特に制限されるものではなく、従来既知の各種ゲル化防止

剤の中から適宜選択して使用することができる。該ゲル化防止剤としては、具体的には、例えば、フェノチアジン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、ジ-p-フルオロフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジル、N-(3-N-オキシアニリノ-1, 3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ベンゾキノ、ハイドロキノ、メトキノ、ブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、ケペロン、塩化銅(II)などが挙げられる。これらのうち、脱水溶剤や生成水の溶解性の理由から、フェノチアジン、ハイドロキノ、メトキノが好ましく使用される。これらのゲル化防止剤は、単独で使用するもよいほか、2種以上を混合して使用することもできる。

【0031】上記ゲル化防止剤の添加量としては、エステル化反応条件、特に反応系に加える熱量や反応系内に仕込む脱水溶剤量等に応じて、低沸点原料の留出量に見合う量、すなわち、共沸物の留出開始時からエステル化反応終了まで逐次留出されてくる低沸点原料に対して常にゲルの形成を効果的に防止することができる量を適宜添加すればよく、原料であるアルコールおよび(メタ) 20 アクリル酸の仕込み量に対して0.1~1000ppm、好ましくは1~500ppmの範囲で添加することで上記目的を達成することができる。原料の仕込み量に対して0.1ppm未満の場合には、ゲル状物が生成する場合があります、共沸物の留出開始時からエステル化反応終了まで逐次留出されてくる低沸点原料に対して、常に重合禁止能を有効に発現させる上で不十分な量と言える。一方、原料仕込み量に対して1000ppmを超える場合には、ゲル形成防止(重合禁止)能を有効に発現させるには十分過ぎる量であり、過剰な添加に見合う更なる効果の発現が見込めず不経済となる。なお、添加量の全量を一時に加えたのでは、共沸物の留出開始時から 30 エステル化反応終了まで逐次留出されてくる低沸点原料に対してゲルの形成を有効に阻止することができにくい。ため、共沸物の留出に呼応するたかちで、共沸物の留出開始時からエステル化反応終了まで逐次(連続的に)一定量づつを添加し、最終的な添加量の総計が上記範囲となるように調整することが望ましい。

【0032】上記ゲル化防止剤の作用のさせかた(作用形態や作用させる領域など)としては、反応系外に留出された低沸点原料(流体物)に対して有効に作用(接触)させることができるものであれば、特に制限されるものではないが、反応生成水を反応系外に留出する場合に、取り扱いの面からはより低い温度で留出できるのが望ましい。そのため、反応生成水と共沸する溶剤(本明細書では、単に脱水溶剤ともいう)を反応系に仕込んでおき、反応時に脱水溶剤-反応生成水の共沸物(本明細書では、単に溶剤-水共沸物ともいう)のかたちで留出させる方法が一般的である。このことから、低沸点の原料を含有する溶剤-水共沸物に素早く作用する(すなわ 50

ち、低沸点の原料を含有する溶剤-水共沸物が凝縮(液化)した際に、この液化物と速やかに接触し、ゲル化する低沸点の原料が含有されている脱水溶剤に対して相溶ないし分散することができるよう、ゲル化防止剤を脱水溶剤と同種の溶剤に溶解したものを添加するのが望ましい。

【0033】以下に、上記ゲル化防止剤の好適な作用方法を、作用形態ごとに例を挙げて説明するが、本発明では、これらを適当に組み合わせることができるほか、従来既知の他の作用方法を適宜利用することができる。なお、下記に例示する作用方法は、当業者が本発明を容易に理解することができるように代表的なものを例示的に示したものであり、本発明がこれらに限定されるものではないことはいうまでもない。

【0034】①液化(溶解)した状態で作用させる方法; 適当な溶剤、好ましくは反応系に仕込む脱水溶剤と同種の溶剤にゲル化防止剤を溶かして液状にしたものを、反応生成水を含む留出物(好ましくは溶剤-水共沸物)を凝縮させる領域、具体的には、反応生成水を含む留出物の凝縮液化が行われるコンデンサ内部の凝縮部に、好ましくはコンデンサの上部(とりわけ塔頂部近傍)からその内部に該留出物と並流接触するように滴下ないし噴霧するものである。また、コンデンサのタイプ等によっては、ゲル化防止剤を含む溶液をコンデンサ内部に仕込んでおいて、これにガス状の留出物を吹き込むあるいは液化した留出物を流し込むようにして接触(相溶ないし分散)させるようにしてもよい。さらに上記態様では、ゲル化防止剤の作用部位をコンデンサ内部の凝縮部としたが、上記部位に加えて、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間の接合部(フランジ部)やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部など、ゲルが形成されやすい部位であってもよい。これらのうち、コンデンサ内部の凝縮部(とりわけ塔頂部近傍)、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部が好ましいゲル化防止剤の作用部位である。また、上記作用部位は、一箇所だけでなくてもよく、必要に応じて、複数箇所を同時に設けてもよい。

【0035】②固化した状態で作用させる方法; 粉末状のゲル化防止剤を、反応生成水を含む留出物を凝縮させる領域、具体的には、反応生成水を含む留出物の凝縮液化が行われるコンデンサ内部の凝縮部に、好ましくはコンデンサの上部(とりわけ塔頂部近傍)からコンデンサ内部に該留出物と並流接触するように投下ないし散布して降らせるものである。また、コンデンサのタイプなどによっては、一定粒度のゲル化防止剤を予めコンデンサ内部に積載ないし充填などして仕込んでおいて接触させるようにしてもよい。さらに上記態様では、ゲル化防止

剤の作用部位をコンデンサ内部の凝縮部としたが、上記部位に加えて、反応槽とベーパーの立ち上がりラインとの間の接合部（フランジ部）やベーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部など、ゲルが形成されやすい部位であってもよい。これらのうち、コンデンサ内部の凝縮部（とりわけ塔頂部近傍）、反応槽とベーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部やベーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部が好ましいゲル化防止剤の作用部位である。また、上記作用部位は、一箇所だけでなく、必要に応じて、複数箇所を同時に設けてもよい。

【0036】③気化した状態で作用させる方法；ゲル化防止剤を気化（昇華したものを含む）させて、ガス状の反応生成水を含む留出物（低沸点原料を含む）を凝縮液化させる前に、反応系（反応器）とコンデンサとを連通する配管経路内に、例えば、コンデンサ内部の凝縮部（とりわけ塔頂部近傍）、反応槽とベーパーの立ち上がりラインとの間の接合部（フランジ部）やベーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部などのゲルが形成されやすい部位に、好ましくはコンデンサ内部の凝縮部（とりわけ塔頂部近傍）、反応槽とベーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部やベーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部に、供給して混合させるものである。

【0037】なお、本発明において、反応槽とベーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部におけるゲルの形成を抑制することを目的とする場合には、ゲル化防止剤を含ませずに脱水溶剤のみを上記フランジ部に供給することにより上記目的を達成してもよい。なお、上記場合において、脱水溶剤の具体例は、前記脱水溶剤と同様である。上記態様において、エステル化反応中使用する場合には、同種の脱水溶剤を使用しても若しくは異なる種類の脱水溶剤をフランジ部に供給しても、または以下に詳述するが、凝縮液（またはその一部）を循環させて使用してもよい。また、脱水溶剤の不存在下でエステル化反応を行う際には、別途、脱水溶剤供給機構を好ましくはフランジ部付近に設けて、脱水溶剤をフランジ部供給すればよい。

【0038】また、上記④の液化、ここでは溶解した状態でゲル化防止剤を作用させる場合に、上記ゲル化防止剤を溶解することのできる溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、n-ヘキサン、ヘプタン等が挙げられるが、好ましくは上述したように、反応系に仕込まれる脱水溶剤と同種のものを用いるのがよい。溶剤を還流して戻す際に、異なる溶剤を用いた場合には、これらを別途回収するか、あるいは還流して戻す場合には、混合溶剤の持つ熱伝達係数が、仕込み溶剤の熱伝達

係数となる場合、反応系に加える熱量等の調整を行い、反応生成水の留出量（留出速度）が大きく変動しないようにする必要があるなど、反応系の制御管理が複雑化することがあるため、仕込み溶剤と同種のものを用いるのがよいと言える。

【0039】さらに、上記ゲル化防止剤を溶剤（好ましくは脱水溶剤）に溶解して作用させる場合、ゲル化防止剤は、ゲル状物の発生を抑制することができるように、コンデンサ内を通過する低沸点原料（ガスないし液化物）に対して、常にゲル化防止剤が存在し、有効に機能するように供給されればよく、ゲル化防止剤と溶剤との混合比率としては、特に制限されるものではないが、ゲル化防止剤を、溶剤100重量部に対して、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で添加するような比率である。混合比率が、溶剤100重量部に対してゲル化防止剤が0.001重量部未満の場合には、使用するゲル化防止剤の添加量が上記に規定するように仕込みの原料に対して一定量であるため、結果的に使用する溶剤の量（添加される全量）が大きくなり、最初に仕込んだ脱水溶剤に対して逐次環流されることで溶剤量が増大していくため、反応系に加える熱量等の調整を行い、反応生成水の留出量（留出速度）が大きく変動しないようにする必要があるなど、反応系の制御管理が複雑化する必要が生じ、また、脱水溶剤と異なる溶剤を用い、これを分離回収する場合には、その回収コストが増大製造コストがかさむことになる。一方、混合比率が、溶剤100重量部に対してゲル化防止剤が10重量部を超える場合には、逆に使用する溶剤の量（添加される全量）が少なくなるため、単位時間当たりの添加量が制限され、低沸点原料との接触頻度が相対的に低下し、未接触のまま液状化しゲル状物を形成するのを効果的に抑制するのが困難になる。そのため、単位時間当たりに必要な添加量を確保するには、仕込みの原料に対して上記に規定する以上の大量のゲル化防止剤が必要になり、製造コストが上昇する。

【0040】または、本発明において、エステル化反応を脱水溶剤中で行う際には、上記ゲル化防止剤の作用のさせかたとして、エステル化反応時に生成する反応生成水を脱水溶剤と共に留出させ、該反応生成水を含む留出物を凝縮液化し、該凝縮液化した凝縮液から反応生成水を分離除去し、該反応生成水を分離除去した後の脱水溶剤を含有する凝縮残液を反応槽に戻しながらエステル化反応を行う際に、該凝縮残液の一部とゲル化防止剤とを含有してなるゲル化防止剤溶液を留出物に作用させることができる（この態様を、以下、「第二の実施態様」とも称する）。この際、上記第二の実施態様は、前記したようなゲル化防止剤の好適な作用方法に代えてあるいはこれと組み合わせて使用してもよい。これにより反応槽内に増える凝縮残液の量を極力抑え、かつ留出物に対して（特に、留出物に対して該留出物が凝縮液化するコン

デンサの壁面、とりわけ塔頂部の壁面を十分に濡らすことができるだけの)十分な量のゲル化防止剤溶液を常に供給する(コンデンサの塔頂部から降らせる)ことができる。そのため、反応槽内の反応生成水を反応槽から留出してから凝縮液化し分離除去する間に、反応生成水と共に留出されてくる低沸点の原料によるゲル状物の発生を、常に効果的に防止することができ、高品質のエスル化物を効率よく低コストで製造することができるものである。なお、上記第二の実施態様においては、留出物は、通常、エステル化反応により生成した反応生成水を含むほか、該反応生成水を反応槽から留出する際に一緒に留出される原料、特に(メタ)アクリル酸、さらに必要に応じて反応生成水と共沸させる目的で反応槽に加えられる脱水溶剤を含むものである。

【0041】以下、第二の実施態様について説明する。

【0042】第二の実施態様に用いられるゲル化防止剤溶液は、留出物に作用させる溶液、より詳しくは留出物中の低沸点の原料に対してゲル化防止を目的で作用させる溶液であって、凝縮液の一部とゲル化防止剤を含むものであるが、この際、ゲル化防止剤はそのままの形態で用いてもあるいは溶液の形態で用いてもよいが、より好ましくは凝縮残液の一部と溶液形態のゲル化防止剤とを含むものである。

【0043】本明細書において、「凝縮液」ということばは、コンデンサの出口から出てきたものを意味する。また、第二の実施態様によると、ゲル化防止剤溶液をエステル化反応時に生成する反応生成水などの留出物に対して作用させてもよい。また、このような場合には、ゲル化防止剤溶液が凝縮液に含まれる。さらにその後水分離器で凝縮残液と分離水に分離されるため、凝縮残液及び分離水双方とも、凝縮液の定義に含まれ、これらは相互独立的に単独で使用することもできる。また、本明細書において、「凝縮液の一部」とは、凝縮液をただ単に部分的に分けたもの以外に、該凝縮液を分離して得られる凝縮残液および凝縮残液の一部も含まれる。

【0044】また、「凝縮残液」とは、水分離器で分けた溶剤側の成分をいい、「分離水」とは、水分離手段である水分離器で分けた水側の成分をいう。溶剤側の成分としては、ゲル化防止剤溶液のほか、必要に応じて使用される脱水溶剤等が含まれている。水側の成分としては、反応生成水や原料等がある。なお、上記コンデンサおよび水分離器は本発明のエスル化物の製造方法において、次のように使用されるものである。すなわち、本発明のエスル化物の製造方法では、エステル化反応時に生成する反応生成水を反応槽から留去する必要があるが、留出物中には上記したように反応生成水以外の成分も含まれるため、直接大気中に放出することは環境汚染等の問題からできないため、かかる反応生成水を反応槽から留出した後に、適当に処理したり再利用したりできるようにする必要がある。そこで、反応槽から留出され

てなるものをコンデンサ(凝縮器)に送り、凝縮液化するのに使われる。さらにコンデンサの出口から出てきたものを、水分離器に送り、その性質の違いを利用して2層に分離し、一方の層の水側の成分からなる分離水と、もう一方の層の溶剤側の成分からなる凝縮残液とに分けるのに使われる。

【0045】また、ゲル化防止剤溶液には、上記凝縮液の一部のほか、以下に説明するゲル化防止剤(溶液の形態を含む;以下、同様)、さらに他の添加剤、例えば、反応槽内への補充目的で適宜追加する酸触媒などが含有されていてもよい。

【0046】上述したように、ゲル化防止剤は、適当な溶剤、好ましくは脱水溶剤と同種の溶剤に溶解(ないし混合、例えば、過飽和状態で一部のゲル化防止剤が溶解せずに含まれている場合、2種以上のゲル化防止剤を用いた場合に、その一部のゲル化防止剤が溶剤に溶解せずに含まれている場合、さらにはゲル化防止剤が混合されている場合なども含む)されていることが好ましい。

【0047】本発明において使用されるゲル化防止剤としては、反応生成水等と共に留出されてくる低沸点の原料が、凝縮される段階で起こる重合反応を抑えることができるものであれば特に制限されるものではなく、従来既知の各種ゲル化防止剤の中から適宜選択して利用することができ、その具体例や好ましい例については、上記ゲル化防止剤に関するものと同様である。

【0048】上記ゲル化防止剤の使用量は、留出物の留出開始時からエステル化反応終了まで逐次留出されてくる低沸点原料に対して常にゲルの形成を効果的に防止することができる量(留出物の留出開始時からエステル化反応終了までの積算量)であることが必要である。さらに、エステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合には、該ゲル化防止剤は、留出物に対して重合防止目的を達成した後、反応生成水を分離除去後の凝縮残液側に溶解した状態で反応槽に戻され、反応槽内に漸次蓄積される。その結果、反応により得られたエステル化物を原料として重合を行いセメント分散剤などの各種製品を製造する際に重合し難くする。よって、ゲル化防止剤の使用量は極力抑えることが望ましい。以上の観点から、該ゲル化防止剤の使用量は、原料であるアルコールおよび(メタ)アクリル酸の全使用量に対して、0.1~1000重量ppm、好ましくは1~500重量ppmの範囲である。ゲル化防止剤の使用量が、原料の全使用量に対して0.1重量ppm未満の場合には、反応生成水等を含む留出物の留出開始時からエステル化反応終了まで逐次留出されてくる低沸点原料に対して、常に重合禁止能を有効に発現させる上で十分な量であるため、ゲル状物が生成する場合がある。一方、原料の全使用量に対して1000重量ppmを超える場合には、重合禁止能を有効に発現させるには十分過ぎる量であり、過剰な添加に見合う更なる効果の発現が

見込めず不経済となるほか、得られたエステル化物を原料として重合を行いセメント分散剤などの各種製品を製造する際に重合が難しくなる。なお、ゲル化防止剤の使用量の全量を一時に加えたのでは、反応生成水を含む留出物の留出開始時からエステル化反応終了まで逐次留出されてくる低沸点原料に対してゲル状物の形成を有効に阻止することができにくい。ため、ゲル化防止剤の使用量が上記に規定する範囲内で連続的に加えるのが望ましい。この際、逐次留出される低沸点原料に対して、ゲル化防止剤溶液中のゲル化防止剤濃度が常に下記に規定する範囲となるように調整し連続的に加えるのがより望ましい。

【0049】ゲル化防止剤を溶液の形態で使用する際に用いることのできる溶剤としては、特に制限されるものではなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、*n*-ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。また、エステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合には、ゲル化防止剤溶液に用いた溶剤成分も凝縮液側に含有されて反応槽に戻されるため、エステル化反応槽内で脱水溶剤として有効に作用し得るものであることが望ましい。特に、反応槽内に仕込んである脱水溶剤と異なる溶剤を用いた場合には、反応槽内の該溶剤量（濃度）の漸増により、該溶剤を含む脱水溶剤と反応生成水との共沸点（およびこれに伴う留出速度）が経時的に変動するため反応槽内部に加える熱量等の制御管理、さらには原材料の点数の増加に伴い、設備が増加し、安全・品質管理や在庫管理などが複雑化ないし煩雑化する等の点から、反応槽内に仕込んである脱水溶剤と同種の溶剤がより好ましい。

【0050】ここの溶剤の主な使用目的は、ゲル化防止剤の溶液化にあり、凝縮液の一部との混合が容易になされるようにし、凝縮液の一部との混合に際し攪拌装置等（例えば、攪拌槽など）を設けなくともよいようにすることにある。そして、エステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合に、反応槽内に戻される凝縮液量の増加を極力抑えるには、ゲル化防止剤溶液に使用する凝縮液（好ましくは凝縮残液）の一部の混合比率が高い方がよいことから、ここの溶剤使用量は極力抑える事が望ましい。かかる観点から、上記溶液中のゲル化防止剤濃度としては、該溶液全体に対して10重量ppm～飽和濃度、好ましくは100重量ppm～飽和濃度、より好ましくは200重量ppm～飽和濃度、特に好ましくは200重量ppm～飽和濃度の95%に相当する濃度（ただし、飽和濃度は、ゲル化防止剤および溶剤の種類、温度、圧力等により変動し一義的に決まるものではないため、具体的な数値は規定していない）である。飽和溶液を用いることにより、溶剤の使用量を極力少なくすることができる。さらに、コン

には温度により変化する飽和濃度より、該飽和濃度よりも少し低濃度の方が良いため、飽和濃度の95%に相当する濃度以下で用いるのが好ましい。上記ゲル化防止剤濃度が、該溶液全体に対して10重量ppm未満の場合には、ゲル化防止剤溶液に使用する凝縮液の一部の混合比率が低下し、エステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合には、反応槽に戻される凝縮残液の量が増える。あるいは漸増する凝縮残液をエステル化反応終了時まで貯えておける大きな保存部や時間とともに凝縮残液の一部を系外に出すための装置・手段等が必要となる。さらに溶剤の使用量も増えコストアップになる。

【0051】また、ゲル化防止剤溶液に用いられるゲル化防止剤および凝縮液の一部の流量（流速）に関しても、ゲル化防止剤溶液中のゲル化防止剤の濃度および反応装置（反応槽や配管、コンデンサ等）の大きさや留出物の量等により異なるため、一義的に規定することはできないが、ゲル化防止剤の量を減らして、これに代えて十分な量の凝縮液を用いることで、十分な量のゲル化防止剤溶液を留出物に作用させることができ、さらにエステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合には、反応槽内の溶剤量の増加を極力抑えることができるように使用態様に依じて適宜決定（規定）すれば良い。コンデンサの直径（内径）1mに対するゲル化防止剤1分間あたりの流量は、0.01～40リットル/分m、好ましくは0.1～15リットル/分m、より好ましくは0.1～5リットル/分mであり、また、コンデンサの直径（内径）1mに対する凝縮液の一部の1分間あたりの流量は、1～1000リットル/分m、好ましくは5～500リットル/分m、より好ましくは10～200リットル/分mである。ゲル化防止剤の流量が0.01リットル/分m未満の場合には、溶液中のゲル化防止剤濃度が低下し、常に十分な重合禁止能力を発現させることが困難となる。一方、ゲル化防止剤の流量が30リットル/分mを超える場合には、新たに加えられる溶剤量が増加するため、ゲル化防止剤の量を減らして、これに代えて十分な量の凝縮液を用いるとする本発明の主旨の達成が困難となる。また、凝縮液の一部の流量が1リットル/分m未満の場合には、留出物に対して常に十分な量の凝縮液を供給することができず、ゲル状物の発生を招くおそれがあるため好ましくない。一方、凝縮液の一部の流量が1000リットル/分mを超える場合には、これ以上の高流量で供給する事に見合う更なる効果が得られず、こうした多量の凝縮液を高流量で供給するための装置（大型のポンプや大口径ないし耐圧配管など）を設ける必要があり、不経済である。

【0052】このように使用態様に依じて、ゲル化防止剤の流量を決定（規定）し、凝縮液の一部、好ましくは凝縮残液の一部の流量を決定（規定）した上で、流量の

組み合わせは規定した流量の範囲内の組み合わせであれば全て可能であるが、本発明の主旨を十分に発揮するには、ゲル化防止剤に用いられるゲル化防止剤溶液と凝縮液の一部との混合比率は、以下の組み合わせがよい。

【0053】ゲル化防止剤1重量部に対して凝縮液の一部を0.5～10000重量部、好ましくは1～1000重量部、より好ましくは10～1000重量部、特に好ましくは10～100重量部の範囲である。ゲル化防止剤1重量部に対して凝縮液の一部が0.5重量部未満の場合には、本発明の上記主旨を十分に満足させることができず好ましくない。一方、ゲル化防止剤1重量部に対して凝縮液の一部が10000重量部を超える場合には、両者を安定して混合することが困難となるためである。なお、これらの混合比率は、一定としてもあるいは可変させてもよく、本発明の上記主旨を満足するように適宜混合比率を決定すればよい。

【0054】本発明において、ゲル化防止剤溶液を作用させる方法としては、留出物、特に留出された低沸点原料に対して有効に作用させることができるものであれば、特に制限されるものではなく、従来既知の方法（手段）を適宜用いて行うことができる。好ましくはガス状の留出物を凝縮液化させる領域、具体的には、ガス状の留出物を凝縮液化する領域である熱交換器、冷却器あるいは凝縮器等（本明細書中では、これらを総称して単にコンデンサともいう）、特にガス状の留出物が凝縮液化し始めるコンデンサの塔頂部のガス入口部分において、有効にゲル化防止剤溶液が作用できるようにすることが望ましい。そのためには、ゲル化防止剤溶液が存在する領域はコンデンサ内には限られず、コンデンサの塔頂近傍、すなわち、コンデンサの塔頂ないしコンデンサ直前の留出経路内などにゲル化防止剤溶液を作用させればよく、そうすることでコンデンサの内壁を常に濡れた状態に保てることが望ましいと言える。具体例としては、①コンデンサの塔頂部の中央部に上向きに設置したノズル部よりコンデンサの塔頂部のガス入口部分の内壁（ここで、最初の凝縮液化が生じ、同時に低沸点原料のゲル化も生ずるためである）にゲル化防止剤溶液を噴霧したり、吹き出したり、吹き付けたり、吐出させたり、吹き上げたり、降らせたりすることでコンデンサの内壁を常に濡れた状態に保たせる方法、あるいは②コンデンサ直前の留出経路（後述する図2の配管503で形成された経路；オーバーヘッドライン）内にノズル部を設置し（図3参照）、ここでゲル化防止剤溶液を噴霧し（または吹き出し）オーバーヘッドラインの壁を伝わってコンデンサ内に到達させることでコンデンサの内壁を常に濡れた状態に保たせる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらに、エステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合には、留出物が凝縮液化する際に、この液化物と速やかに接触し、ゲル化する低沸点の原料が含有されている脱水溶剤

に対して相溶ないし分散することができるように、ゲル化防止剤は、ゲル化防止剤を脱水溶剤と同種の溶剤に溶解した形態で使用されるのが望ましい。

【0055】また、凝縮液の一部をゲル化防止剤溶液に用いるべく還流させる方法としても、特に制限されるものではなく、従来既知の方法（手段）を適宜用いて行うことができる。具体例を以下に示す。

【0056】（1）エステル化反応に脱水溶剤を使用し、該脱水溶剤を留出し還流させる場合には、凝縮残液を反応槽に戻す際に凝縮残液の一部を抜き取って、上記ノズル部に直接的に供給し、該ノズル部でゲル化防止剤溶液とするか、あるいは上記ノズル部に供給する途中で、ゲル化防止剤と混合させてゲル化防止剤溶液とすることなどができる。具体例としては、後述する図2に示すように、凝縮残液を反応槽（好ましくは、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部）に戻す経路上に必要な応じて凝縮残液を一時的に貯めておく保存部（タンクなど）を設け、該保存部から該凝縮残液の一部を抜き取り、ゲル化防止剤の供給経路に抜き取った凝縮残液の一部を合流させるだけで簡単に混合されたゲル化防止剤溶液とすることができる。そのため、わざわざ両者を混合攪拌するための装置は不要である。ここで、保存部を設けるメリットとしては、ゲル化防止剤溶液用の凝縮残液の抜き取り量を一定量ないし徐々に増やす際にもその調整が便利であり、かつ反応槽に戻す凝縮残液の量を反応開始から終了までの間、常に一定量ないしは極力増加量を抑えながら還流させる事が容易に調整できる点にある。なお、保存タンクのような保存部を新たに設けなくともは、例えば、水分離器では、コンデンサで凝縮液化された凝縮液が一方の室に貯められ、水相と溶剤相の2層に分離され、下層部の水相はこの室の下部より配管を通じて逐次抜かれ、上層部の溶剤相は仕切板をオーバーフローして隣のもう一方の室に貯められるが、この溶剤相のみが貯められる室を大きくすれば、水分離器自体が保存部を兼ね備えることもできる（図4参照）。

【0057】ただし、保存部は必ずしも必要ではない。従来のゲル化防止剤単独使用の時と比較した場合、例えば、①凝縮残液を含むゲル化防止剤溶液を使用しているため、ゲル化防止剤の量は従来と同程度あるいは少ない量で大きなゲル化防止効果を発揮できるようになった。そのため、反応槽内での溶剤量の増加も従来と同程度あるいは少ない量に抑えられている。特にエステル化時間が短い場合、反応温度の低下は少なく反応終了時間への影響も少なくてすむため、保存部を設けない方が経済的にも有利となるからである。また、②反応槽内に戻される溶剤量が増加し多くなってきた場合、一部反応槽へ溶剤を戻さずに系外に抜き取ってもよい。この場合にも、系外に抜き取られる溶剤量は、大きくなくその処理コストも少ないため、わざわざ保存部を設けるよりも、経済

的に有利となり、製品の性能を左右することもないからである。このように、性能面への影響、さらに費用対効果を勘案して、保存部を設けるか否か適宜判断する事が肝要であると言える。

【0058】(2)脱水溶剤を用いずにエステル化反応を行う場合には、本来的に留出物は反応生成水（僅かに低沸点原料を含む）だけであり、反応槽に留出物の一部を還流させることはない。従って、留出物にゲル化防止剤溶液を作用させた後の凝縮液から反応生成水（低沸点原料を含む）を分離除去した凝縮残液の全量若しくはその一部を抜き取って、上記ノズル部に直接的に供給して、該ノズル部でゲル化防止剤溶液とするか、あるいは上記ノズル部に供給する途中でゲル化防止剤と混合させてゲル化防止剤溶液とすることなどができる。なお、凝縮残液の一部を利用する場合、あとの凝縮残液は系外に抜き取れるなどすればよい。

【0059】なお、上記に説明した作用させる方法および還流させる方法は、代表的なものを例示したに過ぎず、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0060】次に、本発明のエステル化物の製造方法におけるエステル化反応につき、説明する。

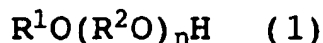
【0061】本発明のエステル化物の製造方法では、式(1)で表されるアルコール（以下、単に「アルコール」ともいう）と（メタ）アクリル酸とのエステル化反応を行うものである。特に本発明のエステル化物の製造方法では、酸触媒及び重合禁止剤の存在下、脱水溶剤中でエステル化反応を行うことが望ましい。

【0062】以下、本発明のエステル化物の製造方法におけるエステル化反応の一実施態様を以下に簡単に記載する。まず、反応系（反応槽）に、原料としてのアルコール及び（メタ）アクリル酸、脱水溶剤、酸触媒及び重合禁止剤を仕込み、これら混合物を一定温度で所定のエステル化率になるまで、エステル化反応を行う。

【0063】本発明によるエステル反応に原料として使用されるアルコールは、下記式(1)で示される化合物である。

【0064】

【化8】



【0065】上記式(1)において、 R^1 は、炭素原子数1～30の炭化水素基を表わす。 R^1 が炭素原子数30を超える炭化水素基である場合には、式(1)のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物を、例えば、（メタ）アクリル酸と共重合して得られる共重合体の水溶性が低下し、用途性能、例えば、セメント分散性能などが低下する。好適な R^1 の範囲はその使用用途により異なるものであり、例えば、セメント分散剤の原料として用いる場合には、 R^1 は、炭素原子数1～18の直鎖若しくは枝分かれ鎖のアルキル基およびアリール基

が好ましい。 R^1 としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基などのアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基、ノニルフェニル基などのアルキルフェニル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；アルケニル基；アルキニル基などが挙げられる。これらのうち、セメント分散剤の原料として用いる場合には、上述したように、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基が好ましいものである。

【0066】また、 R^1O は、炭素原子数2～18、好ましくは炭素原子数2～8のオキシアルキレン基である。 R^1O が炭素原子数18を超えるオキシアルキレン基である場合には、式(1)のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物を、例えば、（メタ）アクリル酸と共重合して得られる共重合体の水溶性が低下し、用途性能、例えば、セメント分散性能等が低下する。 R^1O としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基などが挙げられ、これらのうち、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基であることが好ましい。また、 R^1O の繰返し単位は、同一であってもあるいは異なってもよい。このうち、 R^1O の繰返し単位が異なる場合、すなわち、2種以上の異なる繰返し単位を有する場合には、各 R^1O の繰返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよい。

【0067】さらに、*n*は0～300、好ましくは2～300の数であり、 R^1O （オキシアルキレン基）の繰返し単位の平均付加モル数を表わす。*n*が300を超える場合には、式(1)の化合物と（メタ）アクリル酸とのエステル化物の重合性が低下する。この平均付加モル数*n*も、エステル化反応により得られるエステル化物の使用目的に応じて、その最適範囲は異なるものであり、例えば、セメント分散剤の原料として使用する場合には、平均付加モル数*n*は、好ましくは2～300、より好ましくは5～200、最も好ましくは8～150の数である。また、増粘剤などとして用いる場合には、平均付加モル数*n*は、好ましくは10～250、より好ましくは50～200の数である。また、*n*=0の場合には、水との溶解性および沸点の観点から、上記 R^1 は炭素原子数4以上の炭化水素基であることが好ましい。すなわち、式(1)の*n*=0の場合、特にメタノールやエタノールなどのアルコールでは低沸点のため生成水とともに蒸発し、さらに生成水に溶解することから当該アル

コール原料の一部が系外に留去され、目的とするエステル化物の収率が低下するためである。

【0068】本発明の製造方法において、上記式(1)で示されるアルコール原料は、1種のを単独で使用してあるいは2種以上の混合物の形態で使用してもよい。式(1)で示されるアルコール原料が2種以上の混合物での使用形態は、特に制限されるものではなく、 R^1 、 R^2O または n の少なくともいずれか1つが異なる2種以上の混合物での使用形態であればよいが、好ましくは① R^1 がメチル基とブチル基の2種で構成されている場合；② R^2O がオキシエチレン基とオキシプロピレン基の2種で構成されている場合；③ n が1~10のものと11~100のものの2種で構成されている場合；および①~③を適宜組み合わせたもの等が挙げられる。

【0069】本発明によるエステル反応に使用することのできる(メタ)アクリル酸に関しても、アクリル酸およびメタアクリル酸を、それぞれ単独で使用しても、あるいは混合して使用してもよく、その混合比率に関しても任意の範囲を採用することができる。

【0070】本発明によるエステル化反応で使用される上記原料の混合比率は、化学量論的には1:1(モル比)であるが、実際には、アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応が効率良く進行する範囲であれば特に制限されるものではないが、通常、一方の原料を過剰に使用してエステル化反応を速めたり、目的のエステル化物の精製面からは、蒸留留去し易いより低沸点の原料を過剰に使用する。また、本発明では、エステル化反応時に反応生成水と脱水溶剤を共沸する際に、低沸点の(メタ)アクリル酸の一部も留去され、反応系外に持ち出されるため、アルコールの使用量(仕込み量)に対して(メタ)アクリル酸の使用量(仕込み量)を化学量論的に算出される量よりも過剰に加えることが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸の使用量は、通常、アルコール1モルに対して、1.0~30モル、好ましくは1.2~10モル、より好ましくは1.5~10モル、最も好ましくは2~10モルである。(メタ)アクリル酸の使用量がアルコール1モルに対して1.0モル未満であると、エステル化反応が円滑に進行せず、目的とするエステル化物の収率が不十分であり、逆に30モルを超えると、添加に見合う収率の向上が認められず、不経済であり、やはり好ましくない。

【0071】または、ポリアルキレングリコール(式(1)における n が1~300の数であるアルコールを意味する)の使用量である p 重量部及び(メタ)アクリル酸の使用量である q 重量部は、下記式：

$$40 \leq [(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$$

ただし、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1~300の数である、の関係を満足するように調節することが好ましい。

【0072】上記関係を満足するようにポリアルキレン

グリコールと(メタ)アクリル酸の使用量を規定することは、重合方法については以下に詳述するが、(メタ)アクリル酸をポリアルキレングリコールに比べて過剰に存在させてエステル化反応を行なうことにより、得られたアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体を(メタ)アクリル酸を含む混合物の形態で存在させ、この混合物を単離せずにそのままあるいは必要により(メタ)アクリル酸(塩)単量体やこれらの単量体と共重合可能な単量体を加えて、好ましくは混合物を単離せずにそのまま共重合反応に供することによって、ポリカルボン酸系共重合体が製造できるため好ましい。すなわち、ポリカルボン酸系共重合体の製造の際に、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸を単離するという工程を省略することができるため、量産に適しており、産業上の観点から好ましい。

【0073】上記態様においては、式： $[(p/n^{1/2})/q] \times 100$ の値(本明細書中では、「K値」とも称する)は、カルボン酸の重量当たりのポリアルキレングリコール鎖の平均数を表わす尺度である。本発明において、K値は、好ましくは42~190(42 ≤ K値 ≤ 190)、より好ましくは45~160(45 ≤ K値 ≤ 160)である、この際、K値が40未満であると、得られるセメント分散剤のセメント分散性能が十分でない。逆に、K値が200を超えると、得られるセメント分散剤のセメント分散性能がやはり低下する上、エステル化反応時間が著しく増大し、生産性が大幅に低下するので好ましくない。

【0074】また、本発明のエステル化反応においては、必要に応じて、反応系に酸触媒を加えて行ってもよいが、反応を速やかに進行させることができるため、酸触媒の存在下で反応を行うことが望ましい。この際使用することのできる酸触媒としては、例えば、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸水和物、キシレンスルホン酸、キシレンスルホン酸水和物、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸水和物、トリフルオロメタンスルホン酸、「Nafion」レジン、「Amberlyst 15」レジン、リンタングステン酸、リンタングステン酸水和物、塩酸などが挙げられる。この際、酸触媒は単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0075】これらのうち、以下に詳述する脱水溶剤と水との共沸温度、エステル化反応温度などを考慮すると、酸触媒は、常圧における沸点が高いものであることが好ましい。具体的には、本発明に好ましく使用される酸触媒の常圧における沸点は、150℃以上、より好ましくは200℃以上である。ゆえに、硫酸(常圧における沸点：317℃)、パラトルエンスルホン酸(沸点：185~187℃/0.1mmHg)、パラトルエンス

ルホン酸水和物及びメタンスルホン酸（沸点：167℃／10mmHg）などが好ましく使用される。さらに、本発明者らは、エステル化物の品質および性能の低下の原因となる不純物のジエステルの生成原因の1つが、アルコキシポリアルキレングリコールの切断によるものであり、さらに当該切断が酸触媒によっても起こり得ることを知得した。かかる知見に基づき、当該切断のしにくい酸触媒がより望ましいことを見出したものである。上記点を考慮すると、本発明において特に好ましく使用される酸触媒としては、パラトルエンスルホン酸、パラトル

エンスルホン酸水和物が例示できる。
【0076】上記態様において、酸触媒の使用量は、所望の触媒作用を有効に発現することができる範囲であれば特に制限されるものではないが、好ましくは0.4ミリ当量/g以下であり、より好ましくは0.36～0.＊

酸触媒の使用量（ミリ当量/g）＝

酸触媒のH⁺の当量数（ミリ当量）

アルコールの仕込重量（g）＋（メタ）アクリル酸の仕込重量（g）

【0078】本発明において、酸触媒の反応系への添加のし方は、一括、連続、または順次行ってもよいが、作業性の面からは、反応槽に、原料と共に一括で仕込むのが好ましい。

【0079】または、本発明において、酸触媒の存在下でエステル化反応を行う際に、酸触媒を水和物および／または水溶液の形態で用いてもよい。

【0080】上記態様において使用することのできる酸触媒としては、例えば、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、「Na f ion」レジン、「Amberlyst 15」レジン、リンタングステン酸、塩酸などを水和物および／または水溶液の形態で用いるものが挙げられ、これらのうち、硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などを水和物および／または水溶液のかたちで用いるものが好ましく使用される。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用しても良い。さらに、本発明者らは、上述したように、エステル化物の品質および性能の低下の原因となる不純物のジエステルの生成原因の1つが、アルコール原料の切断によるものであり、さらに当該切断が酸触媒によっても起こり得ることを知得し、かかる知見に基づき、当該切断のしにくい酸触媒がより望ましいことを見出したものである。当該酸触媒としては、具体的には、パラトルエンスルホン酸を水和物および／または水溶液のかたちで用いるものである。

【0081】上記態様による酸触媒の使用量は、所望の触媒作用を有効に発現することができる範囲であれば特に制限されるものではないが、アルコール原料の切断作用の抑制、各種用途、例えば、セメント分散剤、炭酸カ

＊0.1ミリ当量/g、特に好ましくは0.32～0.05ミリ当量/gの範囲内である。酸触媒の使用量が0.4ミリ当量/gを超えると、エステル化反応時に反応系内で形成されるジエステルの量が増加し、エステル化反応により得られるエステル化物〔アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸〕を用いて合成されるセメント分散剤のセメント分散能が低下する。ここで、酸触媒の使用量（ミリ当量/g）は、反応に使用した酸触媒のH⁺の当量数（ミリ当量）を、原料であるアルコール及び（メタ）アクリル酸の合計仕込み量（g）で割った値で表される。より具体的には下記式によって算出される値である。

【0077】

【数1】

ルシウム、カーボンブラック、インクなどの顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、CWM用分散剤、増粘剤等に使用される重合体成分の原料となるエステル化物としての有用性、このような使用用途に要求される基本性能である分散性能などに悪影響を及ぼす原因となる分散性能の乏しい高分子量架橋ポリマーを発生させる原因となるゲル発生の防止・抑制を考慮すると、該酸触媒の使用量が、原料のアルコールと（メタ）アクリル酸の合計重量に対する該酸触媒中の酸の重量の比をX（重量％）とし、該酸触媒中の水和物および／または水溶液として存在する水分の重量の比をY（重量％）とした場合に、

$$0 < Y < 1.81X - 1.62$$

の関係を満足することが好ましい。なお、誤解がないように具体例を挙げて説明すれば、例えば、パラトルエンスルホン酸一水和物を例にとれば、原料の合計重量に対するパラトルエンスルホン酸の重量の比がX（重量％）であり、原料の合計重量に対する一水和物として存在する水分の重量の比がY（重量％）であるのであって、決して、酸触媒以外の酸成分（例えば、原料の（メタ）アクリル酸など）や水分（例えば、エステル化反応により生ずる生成水など）は、ここでいうXおよびYの対象物となりえない。

【0082】この際、酸触媒の使用量が上記式の関係を満足しない場合には、以下のような問題が生じる。すなわち、Y＝0の場合には、酸触媒中に水和物および／または水溶液として存在する水分が存在しないこととなり、エステル化反応時に反応系内で形成されるゲルの量が増加し、エステル化反応により得られるエステル化物を用いて合成されるセメント分散剤等の用途性能、例えば、セメント分散能等が低下する。また、Y≥1.81

X-1、62となる場合には、エステル化反応時に反応系内で形成されるゲルの量が増加し、エステル化反応により得られるエステル化物を用いて合成されるセメント分散剤等の用途性能、例えば、セメント分散能等が低下する。

【0083】上記態様において、酸触媒の反応系への添加のし方は、一括、連続、または順次行ってもよいが、作業性の面からは、反応槽に、原料と共に一括で仕込むのが好ましい。

【0084】さらに、本発明においては、取り扱いの面からより低い温度で反応生成水を反応槽から留出できるのが望ましいとの観点から、脱水溶剤の存在下でエステル化反応を行うことが望ましい。本明細書中、脱水溶剤とは、反応生成水と共沸する溶剤として規定されるものである。すなわち、脱水溶剤を用いることにより、エステル化反応により生成する反応生成水を効率よく共沸させることができるものである。脱水溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジオキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、イソプロピルエーテルなどが挙げられ、これらを単独で、あるいは2種以上のものを混合溶剤として使用することができる。これらのうち水との共沸温度が150℃以下、より好ましくは60～90℃の範囲であるものが好ましく、具体的には、シクロヘキサン、トルエン、ジオキサン、ベンゼン、イソプロピルエーテル、ヘキサン、ヘプタンなどが挙げられる。水との共沸温度が150℃を超える場合には、取り扱いの面（反応時の反応槽内の温度管理および共沸物の凝縮液化処理などの制御等を含む）から好ましくない。

【0085】上記脱水溶剤は、反応系外に反応生成水と共沸させ、反応生成水を凝縮液化して分離除去しながら還流させることが望ましく、この際、脱水溶剤の使用量は、原料としてのアルコール及び（メタ）アクリル酸の合計仕込量に対して、1～100重量%、好ましくは2～50重量%の範囲内である。脱水溶剤の使用量が1重量%未満であると、エステル化反応中に生成する反応生成水を共沸により反応系外に十分除去できず、エステル化の平衡反応が進行しにくくなるため、好ましくなく、脱水溶剤の使用量が100重量%を超えると、過剰に添加することに見合う効果が得られず、また、反応温度を一定に維持するために多くの熱量が必要となり、経済的な観点から好ましくない。

【0086】また、本発明によるエステル化反応において、脱水溶剤を使用する際には、エステル化反応中の反応温度を30～140℃、より望ましくは60～130℃とし、かつエステル化反応中の溶剤循環速度を0.5サイクル以上/時間、より好ましくは1～100サイクル以上/時間とすることが望ましい。これにより、反応温度を不純物形成温度領域（130℃超の領域）まで高くして反応させる必要もなく、反応槽内で不純物が形成

するのを抑えることができる。また、溶剤循環速度を速めることで、反応槽内に反応生成水を長期間滞留させることなく効率よく反応槽から共沸により留出でき、平衡反応がエステル化の方向に進むため、反応時間も短くできるものである。

【0087】本明細書において、エステル化反応中の溶剤循環速度とは、次のように定義されるものをいう。すなわち、反応槽に仕込んだ脱水溶剤の全量（体積量）に対して、エステル化反応中に、反応槽内の脱水溶剤を反応槽から循環経路を通して再び反応槽に戻し循環させることにより、反応槽に仕込んだ脱水溶剤の全量に相当する量（体積量）が循環されたときを1サイクルと規定し、エステル化反応中の溶剤循環速度は、単位時間（1時間）あたりの当該サイクル数で表されるものとし、その単位は「サイクル/時間」とする。したがって、例えば、5時間で、反応槽に仕込んだ脱水溶剤の全量に対して、これに相当する量の15倍の量が循環されたときには、溶剤循環速度は3サイクル/時間となる。同様に、2時間で、反応系に仕込んだ脱水溶剤の全量に対して、これに相当する量の半分（0.5倍）の量が循環されたときには、溶剤循環速度は0.25サイクル/時間となる。なお、ここで、反応系内の脱水溶剤を反応系から留出し凝縮液化して反応系に戻し循環させる際に循環されるもの（被循環対象物）には、脱水溶剤のほか、その実施態様によっては、少量ではあるが、留出される低沸点原料（主に、（メタ）アクリル酸原料）、およびこの留出原料がゲルを形成して有害な不純物となるのを防止するために添加されるゲル化防止剤（重合禁止剤または該重合禁止剤を含む溶剤等）などの各種添加剤が含まれることもあり得る。そのため、ゲル化防止剤等の添加剤を使用する場合には、これにより溶剤循環速度がエステル化反応が進むにつれて変動することを考慮して設定条件を適当に調整するのが望ましい。

【0088】また、上記反応温度および溶剤循環速度は、反応槽の加熱方法（手段）およびその装置を用いて反応槽に加えられる温度（熱量）及び反応槽に仕込む原料に対する脱水溶剤の使用量などによって所望の範囲に調整することができる。なお、反応温度は、反応槽内の最大（MAX）温度である。すなわち、加熱手段として用いられる装置（例えば、外部ジャケット、内部ヒータなど）の態様により、反応槽内の温度（反応温度）は、その位置によりバラツクほか、エステル化反応が進むにつれても上がり、時間の経過によっても変動するが、反応温度が高くなることで、不純物の形成を招くため、位置的及び時間的な条件に関わらず、如何なる位置及び時間であれ、上記に規定する上限温度を超えないことが必要であることから、ここでは、最大温度をもって規定することにしたものである。

【0089】なお、本発明によるエステル化反応は、脱水溶剤を用いず無溶媒下で行ってもよい。この場合に

は、生成する反応生成水を除去するために反応液に空気、不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素）等の気体（好ましくは水蒸気を含まない気体）を用いたバブリング処理などを行う必要がある。かかるバブリング処理としては、例えば、反応槽内の下部に設けたエアノズル等から連続して気体（バブル）を反応液内に吹き出させ、反応液内を通過する過程で反応液内の水分を気泡（バブル）内に取り込ませ、反応液中を通過してきた水蒸気含有気体を反応槽から留出する（好ましくは留出したガス状の留出物（水蒸気含有気体）に含まれる水蒸気を液化除去し、再び乾燥された気体を循環する）方法などが例示できるが、特にこれに限定されるものではなく、従来既知のバブリング処理方法を適宜選択し必要に応じて組み合わせる等して利用することができる。したがって、バブリング処理で使用するエア流量は、逐次生成される反応生成水を反応槽内に長時間滞留することがないように、生成される反応生成水の生成（速度）量に応じて、必要なエア流量を連続的に供給すればよい。また、該気体は、反応槽内の温度が変動しないように、反応液温と同じ温度に加温した気体を供給するのが好ましい。本実施形態では、反応系外に留出した留出物（水蒸気含有気体）をコンデンサで液化する際に、ゲル化防止剤溶液を作用させればよい。

【0090】また、本発明によるエステル化反応は、必要に応じて、重合禁止剤の存在下で行われてもよい。重合禁止剤を用いることにより、原料としてのアルコール、（メタ）アクリル酸またはこれらの混合物の重合を防止することができる。本発明において使用できる重合禁止剤としては、公知の重合禁止剤が使用できるものであり、特に制限されるものではなく、例えば、フェノチアジン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、ジ-p-フルオロフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジル、N-(3-N-オキシアニリノ-1, 3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ベンゾキノン、ハイドロキノン、メトキノン、ブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、クベロン、塩化銅(II)などが挙げられる。これらのうち、脱水溶剤や生成水の溶解性の理由から、フェノチアジン、ハイドロキノン及びメトキノンが好ましく使用される。これらの重合禁止剤は、単独で使用してもよいほか、2種以上を混合して使用することもできる。

【0091】また、上記のように酸触媒を水和物および／または水溶液の形で用いる場合には、フェノチアジンが、反応系内に存在する水溶液中のゲル形成物質に対しても有効に機能することができるほか、後述するように、エステル化反応終了後に、脱水溶剤を水との共沸により留出する際にも、弱いながらも重合活性のあるハイドロキノンやメトキノン等の水溶性重合禁止剤を用いなくても極めて有効に重合禁止能を発揮することができ、高分子量体の形成を効果的におさえることができる点か

ら極めて有用である。

【0092】本発明の方法によると、重合禁止剤を使用する際の重合禁止剤の使用量は、原料としてのアルコール及び（メタ）アクリル酸の合計仕込量に対して、0.001～1重量%、好ましくは0.001～0.1重量%の範囲内である。重合禁止剤の使用量が0.001重量%未満であると、重合禁止能の発現が十分でなく、原料としてのアルコール、（メタ）アクリル酸、生成物としてのエステル化物またはこれらの混合物の重合を有効に防止しにくくなるため好ましくなく、重合禁止剤の使用量が1重量%を超えると、生成物であるエステル化物中に残留する重合禁止剤量が増えるため、品質及び性能面から好ましくなく、また、過剰に添加することに見合うさらなる効果も得られず、経済的な観点からも好ましくない。

【0093】本発明において、エステル化反応は、回分または連続いずれによっても行ないうるが、回分式で行うことが好ましい。

【0094】また、エステル化反応における反応条件は、エステル化反応が円滑に進行する条件であればよく、反応温度は30～140℃、好ましくは60～130℃、さらに好ましくは90～125℃、特に好ましくは100～120℃である。なお、上記反応温度は、本発明の一般的なエステル化反応の条件であり、脱水溶剤を反応系外に反応生成水と共沸させ、反応生成水を凝縮液化して分離除去しながら還流させる場合は、その1例であり、これらの範囲内に含まれるが、完全に一致するものではない。反応温度が30℃未満では、エステル化反応が進行しづらく、反応生成水の脱水（留出）にも時間がかかり、また、脱水溶剤の還流が遅くて脱水に時間がかかり、ゆえに、エステル化反応に要する時間が長くなり好ましくない。逆に、反応温度が140℃を超えると、アルコール原料の切断によって過大量のジエステルが生成してセメント分散性能のほか、各種用途における分散性能や増粘特性が低下する。また、原料の重合が生じたり、留出物への原料の混入量が増すなど、生成物であるエステル化物の性能及び品質の劣化が生じるなど、やはり好ましくない。また、反応時間は、後述するようにエステル化率が少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%に達するまでであるが、通常、1～50時間、好ましくは3～40時間である。さらに、本発明によるエステル化反応は、常圧下または減圧下いずれで行ってもよいが、設備面から、常圧下で行うことが望ましい。

【0095】本発明によるエステル化反応におけるエステル化率は、70%以上、より好ましくは70～99%、最も好ましくは80～98%であることが好ましい。エステル化率が70%未満であると、製造されるエステル化物の収率が不十分であり、これを原料として得られるセメント分散剤等の用途性能、例えば、セメント

分散能等が低下する。なお、本明細書において使用される「エステル化率」は、下記に示すエステル化測定条件で、エステル化の出発物質であるアルコールの減少量を測定することにより、下記式によって算出される値とし*

*で定義されるものである。

【0096】

【数2】

$$\text{エステル化率 (\%)} = \frac{\begin{array}{c} \text{(仕込みのアルコール測定面積)} \\ - \text{(エステル化終了時のアルコールの測定面積)} \end{array}}{\text{(仕込みのアルコール測定面積)}} \times 100$$

【0097】

<エステル化率測定条件>

解析装置： Waters製 Millennium クロマトグラフィーマネージャー

検出器： Waters製 410 RI 検出器

使用カラム： GLサイエンス製 イナートシルODS-2 3本

カラム温度： 40℃

溶離液： 水 8946g

アセトニトリル 6000g

酢酸 54g

を混合して30%水酸化ナトリウム水溶液でpH4.0に調整

流速： 0.6ml/min

なお、上記の式によりエステル化率を決定しているため、エステル化率が100%を越えることはない。従って、本発明においては、エステル化率が規定以上に達した時点でエステル化反応が終了したものとする。

【0098】本発明の製造方法によって得られるエステル化物のうち、アルコール原料としてアルコキシポリアルキレングリコール（式（1）におけるnが1以上であるアルコール）を用いる場合には、例えば、特公昭59-18338号公報、特開平9-86990号公報や特開平9-286645号公報に記載の方法などの公知の方法と同様にして、（メタ）アクリル酸（塩）、および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体と共に重合反応に供されることによって、セメント分散能に優れたセメント分散剤とすることができるほか、炭酸カルシウム、カーボンブラック、インクなどの顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、CWM用分散剤、増粘剤等への利用が可能である。

【0099】さらに、本発明に係るエステル化物の製造方法を、図1を参照しながら説明する。

【0100】図1は、本発明に係るエステル化物の製造方法に用いられる代表的な装置構成の概略図である。

【0101】図1より、本実施形態の装置構成では、まず、エステル化反応を行うための加熱手段（例えば、内部ヒータ等の直接加熱方式、外部ジャケット等の間接加熱方式）として加圧スチーム等を熱媒体に使用する外部ジャケット102を有する反応槽101が設けられている。この際、反応槽の内部の材料は、特に制限されるものではなく公知の材料が使用できるが、例えば、SUS製、好ましくは耐蝕性の面からSUS304、SUS316及びSUS316L、より好ましくはSUS316及びSUS316Lが挙げられる。または、反応槽の内部にグラ

20 スライニング加工等が施され原料及び生成物に対して不活性なものとしてもよい。該反応槽101には、原料のアルコキシポリアルキレングリコール用のステンレススチール（例えば、SUS316）製の原料貯蔵タンク103および（メタ）アクリル酸用の原料貯蔵タンク105、反応酸触媒用の触媒貯蔵タンク107、反応系（反応槽101）内の重合を防止するための重合禁止剤を貯蔵した重合禁止剤貯蔵タンク109およびエステル化反応後に前記触媒を中和処理するための中和剤（中和剤水溶液）を貯蔵したカーボンスチール（例えば、高炭素鋼）製の中和剤貯蔵タンク111がそれぞれ配管113、115、117、119および121により連結されている。また、（メタ）アクリル酸は、重合しやすく、例えば、メタアクリル酸では、長期の保存や熱等によっても重合するため微量の重合禁止剤（0.1%ハイドロキノンなど）が加えられるほか、結晶化しても重合しやすくなるので、原料貯蔵タンク105内で保存する場合、ベンゼンを加え結晶化を防ぐようにしてもよいほか、図1に示すように常時30~40℃に保温するべく、ポンプ116を用いた外部ジャケット150（保温手段）を有する循環経路151が形成されており、（メタ）アクリル酸原料を常に30~40℃に保持し重合しないように循環させている。（メタ）アクリル酸用の原料貯蔵タンク105、配管115およびポンプ116および循環経路151内部には、腐食性を有する（メタ）アクリル酸による腐食防止目的で、合成樹脂等の耐食性材料によるライニング加工が施されているものを使用される。同様に、触媒貯蔵タンク107およびその配管117内部にも、酸触媒による腐食防止のため、合成樹脂などの耐酸性材料によるライニング加工が施されているものを使用される。また、上記反応槽101の下部には、エステル化

40 反応により反応槽101内部に合成されたエステル化物

50

(あるいは、セメント分散剤等では、該エステル化物を単量体成分として該反応槽101でさらに重合を行い得られた重合体)を回収するための配管153が連結されている。さらに、上記反応槽101内には、反応温度を計測するための温度センサ(図示せず)が適当な部位(数カ所)に取り付けられている。該温度センサは、反応温度を規定の温度に保つのに必要な装置機構(例えば、反応槽101に取り付けられたジャケット102の温度)などを制御するための制御部本体(図示せず)に電氣的に接続されている。

【0102】さらに、本実施形態の装置構成では、反応系内(反応槽101内)でエステル化反応時に生成される反応生成水を含む留出物を留出し、ゲル状物の発生を防止しながら凝縮液化した後に、該反応生成水を分離除去し、残りの留出物を所定の溶剤循環速度で戻すための機構(の装置構成)として、該反応生成水を脱水溶剤とともに共沸させた留出物にゲル化防止剤を作用させて凝縮液化し、該凝縮液化した留出物から反応生成水(水相)を分離除去し、残りの凝縮物(主に脱水溶剤を含む溶剤相)を上記溶剤循環速度で還流させて反応槽101に戻す循環系が形成されている。詳しくは、反応槽101上部と向流(または並流)接触形式の縦型の多管式円管形コンデンサ125の塔頂部とが配管123により連結されている。またコンデンサ125の下底部とSUS製の水分離器127の上部とが配管129により連結されている。該水分離器127の内部には仕切板131が設けられており、該仕切板131で区切られた2つの室133、134が形成されている。このうち、コンデンサ125で凝縮液化された留出物が貯められる側の室133の下部と反応生成水の処理タンク135とが配管137により連結されている。また、該処理タンク135には廃水用の配管139が連結されている。また、水分離器127のもう一方の室134の下部と反応槽101とが配管141で連結されている。また、この配管141には、反応槽101内の反応生成水と共沸する脱水溶剤を貯蔵する脱水溶剤貯蔵タンク143と連結された配管145が合流(連結)されている。かかる合流点の手前(水分離器127側)の配管141の経路上には循環ポンプ142が設置されている。また、上記合流点の後方(反応槽101側)の配管141の経路上には流量計144が設けられている。そして、該流量計144には、計測される流量を積算し、溶剤循環速度を算出するための流量計測システム本体(図示せず)と電氣的に接続されている。さらに、コンデンサ125の塔頂部には噴霧ノズル126が設けられており、この噴霧ノズル126は、留出物のゲル化防止用のゲル化防止剤を貯蔵するゲル化防止剤貯蔵タンク147と配管149により連結されている。また、水分離器127には配管157を介してエステル化反応後にエステル化物を単離するために脱水溶剤を留出し除去するために真空ポンプ(エゼクタ)155が取り付けられている。

【0103】本発明において、コンデンサとしては、S

US304、SUS316及びSUS316L等のSUS製や炭素鋼(CS)等、公知のものが使用できるが、好ましくは、ゲルの発生をより軽減するために、内面を鏡面仕上げやグラスライニング加工されたコンデンサを使用できるが、加工やメンテナンスにかかるコストを考慮すると、SUS304(JIS規格におけるSUS27;以下、省略)、SUS316(JIS規格におけるSUS32;以下、省略)及びSUS316L(JIS規格におけるSUS33;以下、省略)、好ましくはSUS316及びSUS316L等のSUS製のコンデンサが好ましく使用でき、このようなコンデンサを用いた場合でも、ゲルの形成を有効に防止できる。また、本発明において好ましく使用されるコンデンサの伝熱面積は、反応槽の容積などによって異なるが、例えば、反応槽30m³では、50~500m²、好ましくは100~200m²である。本発明において、コンデンサに使用される冷却媒体としては、水やオイルなどが挙げられる。

【0104】また、本発明に係るエステル化物の製造方法では、以上の装置構成を有するエステル化物の製造装置を用いて次のように行われる。

【0105】まず、反応槽101内部に、各原料貯蔵タンク103、105、触媒貯蔵タンク107、重合禁止剤貯蔵タンク109、脱水溶剤貯蔵タンク143より配管113、115、117、119および配管145を介した配管141を通じて原料のアルコールおよび(メタ)アクリル酸、酸触媒、重合禁止剤および脱水溶剤をそれぞれ上記に規定する所定の量を送り込み(仕込み)、上記に規定するエステル化条件(反応温度、ジャケット温度、圧力)でエステル化反応を行う。エステル化反応により逐次生成する反応生成水は、反応槽101内に仕込まれた脱水溶剤と共沸され配管123を通じて留出されてくる。留出されてきたガス流体である溶剤-水共沸物は、コンデンサ125に通され凝縮液化される。この凝縮液化時に該共沸物に含まれる低沸点原料がゲル化するのを防止する目的で、ゲル化防止剤貯蔵タンク147より配管149を通じて該コンデンサ125の塔頂部に設けられた噴霧ノズル126から上記に規定する量のゲル化防止剤を連続的に滴下して、共沸物(ガス流体物および凝縮液化物の双方をいう)と並流接触させる。凝縮液化された共沸物(滴下されたゲル化防止剤を含む)は、該コンデンサ125の下部より配管129を通じて水分離器127の室133に貯められ、水相と溶剤相の2層に分離される。このうち、下層部の反応生成水は、室133の下部より配管137を通じて逐次抜かれ、反応生成水の処理タンク135に貯められる。そして該処理タンク135内で、必要に応じて、環境基準(廃水基準)値を満足するように化学的ないし生物学的に処理された後、配管139を通じて、本装置系外に廃水される。一方、上層部の溶剤相(滴下されたゲル化防止剤および低沸点原料を含む)は、仕切板131をオーバーフローして隣の室134に貯

められる。そして、該溶剤相は該室134の下部よりポンプ142により配管141を通じて上記に規定する溶媒循環速度で還流され反応槽101に戻される。

【0106】なお、本発明において、ゲル化防止剤を供給するゲル化防止剤貯蔵タンク設置部位は、ゲルが形成されやすい部位が好ましいものの特に制限されないが、例えば、図1における態様、即ち、ゲル化防止剤を噴霧する噴霧ノズル126をコンデンサ125の塔頂部に設ける態様に加えて、反応槽101とコンデンサ125との間の配管123上の少なくとも1箇所にゲル化防止剤を噴霧する噴霧ノズルを設ける態様などが挙げられる。後者の態様において、配管123上にゲル化防止剤を噴霧する噴霧ノズルを設ける部位としては、例えば、コンデンサ内部の凝縮部（とりわけ塔頂部近傍）、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間の接合部（フランジ部）やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部など、ゲルが形成されやすい部位が挙げられ、これらのうち、コンデンサ内部の凝縮部（とりわけ塔頂部近傍）、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部が好ましい。

【0107】エステル化反応終了（エステル化率が規定以上に達した時点で終了とする）後、中和剤貯蔵タンク111より配管121を通じて反応槽101内に中和剤水溶液を添加して、酸触媒を中和し、常圧下で脱水溶剤（および過剰の（メタ）アクリル酸）を水との共沸で留出し、所望のエステル化物を単離する。尚、脱水溶剤および過剰の（メタ）アクリル酸を留出する場合には、上述した、反応系内（反応槽101内）でエステル化反応時に生成される反応生成水を含む留出物を留出し、ゲル状物を発生を防止しながら凝縮液化した後に、該反応生成水を分離除去し、残りの留出物を還流させるための機構（の装置構成）の一部を使って行うことができる。なお、この場合には、脱水溶剤（引き続き、重合せずに単離する場合には過剰の（メタ）アクリル酸を含む）を還流することなく装置系外に除去する必要上、水分離器127に取り付けられた真空ポンプ（エゼクタ）155を用いて装置系外に取り出される。なお、これらは廃棄処理されるか、あるいは系外の装置を用いて化学処理し再利用してもよい。一方、得られたエステル化物は配管153より回収される。なお、セメント分散剤等の合成に用いる場合には、得られたエステル化物を単量体成分の1つとして該反応槽101でさらに重合を行い、セメント分散剤の主要組成成分となり得る重合体を合成するようにしてもよい。この場合には、過剰に加えられ残っている未反応の（メタ）アクリル酸をもう一方の単量体成分として分離・除去せずにそのまま使用することが好ましい。

【0108】以上が、本発明のエステル化物の製造方法の一実施態様を図1を用いて説明したものであるが、本

発明に係るエステル化物の製造方法は、当該実施態様に限定されるものではなく、ゲル化防止剤を留出物に作用させる工程を含むものであれば、その製法（手段）、装置構成などに関しては何ら制限されるものではなく、従来既知の製法、装置構成などを適宜組み合わせる利用することができる。

【0109】以上において、本発明によるエステル化反応について詳述したが、本発明によるエステル化反応を酸触媒の存在下でかつ脱水溶剤中で行う際には、上記エステル化反応が終了した後、下記に詳述する酸触媒または酸触媒の全部と（メタ）アクリル酸の一部を中和し（部分中和工程）、その後、下記に詳述する反応液から脱水溶剤を水と共沸して留去し（溶剤留去工程）、目的とするエステル化物を得ることが望ましい。

【0110】まず、本発明による部分中和工程を説明する。上記エステル化工程において、酸触媒の存在下でエステル化反応を行う場合には、以下に説明する部分中和工程を行うのが望ましい。すなわち、本発明者らは、エステル化反応後に脱水溶剤を留去する工程で水を加えて共沸する場合、あるいはエステル化物を用いてさらに重合を行うために、エステル反応後に調整水を加えて生成されたエステル化物水溶液を作製する場合に、酸触媒による加水分解が生じ、エステル化物の品質及び性能の低下を招くほか、加水分解により生じたもの（以下、単に加水分解生成物ともいう）がエステル化物中に残留し、当該エステル化物を用いてセメント分散剤等の各種分散剤や増粘剤等を使用される重合体を合成する場合には、該加水分解生成物は、重合には関与しない不純物となり、重合率（ひいては生産性）が低下し、また重合体の品質や性能の劣化にもつながることから、かかる課題を解決するには、上記エステル化工程によるエステル化反応終了後、90℃以下で酸触媒をアルカリで中和することが望ましいことを見出したものである。これにより、エステル化反応後の処理過程で、加水分解生成物を生じることなく、高純度で高品質のエステル化物を得ることができる。

【0111】ここで、部分中和工程の好適な実施の形態につき、以下に説明する。

【0112】本発明の部分中和工程では、エステル化反応終了後、90℃以下、好ましくは50～0℃の範囲で酸触媒をアルカリで中和するものである。

【0113】上記部分中和工程での中和温度（反応系の液温）が、90℃を超える場合には、添加されるアルカリが加水分解の触媒として作用し、加水分解生成物を多量に生成するようになるため好ましくない。さらに、50℃以下では、アルカリが加水分解の触媒として作用することはなく、加水分解生成物の発生を完全に抑えることができる。一方、0℃未満の場合には、エステル化反応液が粘稠になり、中和時の攪拌がしづらくなるほか、エステル化反応後に所定の温度まで降温するのに長時間

を要するほか、室温よりも低い温度まで降温するには、新たに冷却手段（装置）を設ける必要があり、コストアップになるためあまり望ましくない。

【0114】また、上記部分中和工程で使用するこのできるアルカリ（中和剤）としては、特に制限されるものではなく、水酸化物M(OH)₂の形式をとり、水に溶解し、塩基性を示す物質であればよく、この場合のMは、アルカリ金属、アルカリ土類金属やアンモニウム基をさす。さらに、アルカリ金属の炭酸塩や燐酸塩、アンモニア、アミン等もここでいうアルカリに含まれる。よって、アルカリとしては、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、アミン等が挙げられるが、セメントに配合した場合に異臭が発生しないとの理由から、好ましくはアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、燐酸塩等である。また、本発明では、これらアルカリを1種若しくは2種以上を適当な比率で混合して使用してもよい。

【0115】上記アルカリを用いて中和する酸は、酸触媒、好ましくは酸触媒の全部と（メタ）アクリル酸の一部である。ここで、中和される（メタ）アクリル酸は、エステル化反応に使用した（メタ）アクリル酸の10重量%以下、好ましくは0.01～5重量%の範囲である。従って、アルカリ（中和剤）の添加量は、酸触媒1当量に対して1.0～100当量、好ましくは1.0～10当量、さらに好ましくは1.01～2当量である。中和すべき酸が、酸触媒である理由は上述したように酸触媒が、エステル化反応後に添加される水と強く反応し、加水分解生成物を生じさせるため、酸触媒を不活性にする必要があるためである。なお、酸成分としては、酸触媒以外にも（メタ）アクリル酸が存在し得るが、酸触媒の方が酸強度が大きいので、酸触媒から中和されるため問題ない。従って、酸触媒を中和できれば所期の目的は達成できるが、実際に使用する酸触媒の種類の違い（＝酸強度の違い）や工業的に大量に処理するような場合には、酸触媒の全量を中和するまでに、（メタ）アクリル酸の一部が中和されるおそれがあるため、こうした危険性（リスク）をなくす観点から、酸触媒の全量と（メタ）アクリル酸の一部を中和してもよい。ただし、中和される（メタ）アクリル酸が、エステル化反応に使用した（メタ）アクリル酸の10重量%を超える場合には、おそらく（メタ）アクリル酸塩の重合速度が（メタ）アクリル酸に比べて遅いために、得られたエステル化物を用いて重合する際の重合率が低下するため好ましくない。また、アルカリ（中和剤）の添加量は、酸触媒1当量に対して1.0当量未満の場合には、酸触媒を完全に中和できず、加水分解生成物を多量に生じるようになるため好ましくない。逆にアルカリ（中和剤）の添加量は、酸触媒1当量に対して100当量を超える場合に

も、大量の（メタ）アクリル酸を中和され、やはり、（メタ）アクリル酸塩の重合速度が（メタ）アクリル酸に比べて遅いために、得られたエステル化物を用いて重合する際の重合率が低下するため好ましくない。

【0116】なお、添加されるアルカリの形態としては、特に制限されるものではないが、アルカリ水溶液の形態とすることが、エステル化物の加水分解を防止する観点から好ましいといえる。

【0117】特に、脱水溶剤中でエステル化反応を行うため、アルカリと共に多量の水を反応系に添加するのが、エステル化物の加水分解を防止するためには好適である。すなわち、多量の水が無い反応系では、アルカリが脱水溶剤に難溶であるために濃い状態で系内に浮遊し、この高濃度アルカリの浮遊は中和に消費されるまでの長時間にわたって消失せず、エステル化物の加水分解を引き起こす。該水の添加量は、アルカリの使用形態にもよるが、例えば、40～60%のアルカリ水溶液を中和剤として添加する場合には、該アルカリ水溶液とは別に、該アルカリ水溶液の1重量部に対して通常5～1000重量部、好ましくは10～100重量部である。この場合に、水の添加量が、5重量部未満の場合には、上記理由でアルカリが反応系内で不均一になり、高濃度のアルカリがエステル化物の加水分解を引き起こし、1000重量部を超える場合には、生産性を確保するために中和槽が別途必要になるなどコスト高につながり好ましくない。

【0118】次に、本発明による溶剤留去工程を以下に説明する。すなわち、上記エステル化反応を脱水溶剤で行うため、上記エステル化反応を行った後に、反応液から脱水溶剤を留去するものである。さらに上記エステル化反応を酸触媒の存在下で行う場合には、上記エステル化工程によりエステル化反応を行った後に、上記部分中和工程により酸触媒、さらには（メタ）アクリル酸の一部を中和し、次いで、反応液から脱水溶剤を留去するものである。

【0119】溶剤留去工程の好適な実施の形態につき、以下に説明する。

【0120】溶剤留去工程の好適な一実施態様によると、エステル化反応終了後（必要に応じて、部分中和処理を行った後）、脱水溶剤を留去する際に、該脱水溶剤を含む留出物に対してゲル化防止剤を作用させる（この態様を、以下、「第三の実施態様」とも称する）。これにより、エステル化反応終了後、脱水溶剤を留去する際に、脱水溶剤を含む留出物中に混入された低沸点の原料である（メタ）アクリル酸等により生ずるゲル状物（ポリ（メタ）アクリル酸など）の発生そのものを効果的に防止することができ、高純度で高品質のエステル化物を得ることができるものである。なお、本態様において、留出物は、通常、脱水溶剤を含むほか、脱水溶剤を反応槽から留出する際に一緒に留出される原料、特に（メ

タ) アクリル酸を含むものである。

【0121】上記第三の実施態様において、エステル化反応終了後、脱水溶剤を留出させ、該脱水溶剤を含む留出物に対して作用させるために用いられるゲル化防止剤としては、留出物に含まれる未反応の低沸点原料が、凝縮液化される段階で起こる重合反応を抑えることができるものであれば特に制限されるものではなく、上記と同様にして、従来既知の各種ゲル化防止剤の中から適宜選択して利用することができ、その具体例や好ましい例については、上記ゲル化防止剤に関するものと同様である。

【0122】また、この際のゲル化防止剤の使用量(添加量)としては、留出温度(熱量)やエステル化反応に使用された脱水溶剤量(さらにはエステル化終了後に加えられた水分量)等に応じて、未反応の低沸点原料の留出量に見合う量、すなわち、脱水溶剤を含む留出物の留出開始時から脱水溶剤が十分に留去されるまで、逐次留出されてくる未反応の低沸点原料に対して常にゲル状物の形成を効果的に防止することができる量を作用させればよく、原料である式(1)のアルコールおよび(メタ)アクリル酸の使用量(仕込み量)に対して通常0.1~1000ppm、好ましくは1~500ppmの範囲である。原料の使用量に対して0.1ppm未満の場合には、ゲル状物が生成する場合があり、脱水溶剤を含む留出物の留出開始時から脱水溶剤が十分に留去されるまで逐次留出されてくる未反応の低沸点原料に対して、常に重合禁止能を有効に発現させる上で不十分な量と言える。一方、原料の使用量に対して1000ppmを超える場合には、重合禁止能を有効に発現させるには十分過ぎる量であり、過剰な添加に見合う更なる効果の発現が見込めず不経済となる。なお、使用するゲル化防止剤の全量を一時に加えたのでは、脱水溶剤を含む留出物の留出開始時から脱水溶剤が十分に留去されるまで逐次(連続的に)必要な量を添加し、最終的な添加量の総計が上記範囲となるように調整する事が望ましい。

【0123】上記ゲル化防止剤の留出物への作用のさせかた(作用形態や作用させる領域など)としては、逐次留出されてくる未反応の低沸点原料(流体物)に対して有効に作用(接触)させる事ができるものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、(a')凝縮液化させる前のガス状の留出物に対して作用させてもよいし、(b')凝集液化により液化した液状の留出物に対して作用させてもよい。また、上記(a')及び(b')の双方を活用してもよい。

【0124】以下に、上記ゲル化防止剤の好適な作用の

させかたを、作用形態ごとに例を挙げて説明するが、本発明では、これらを適当に組み合わせる事ができるほか、従来既知の他の作用方法を適宜利用することができる。なお、下記に例示する作用のさせかたは、当業者が本発明を容易に理解することができるように代表的なものを例示的に示したものであり、本発明がこれらに限定されるものではないことはいうまでもない。

【0125】(1')ゲル化防止剤を液体に混合(溶解)した状態で作用させる方法; 適当な液体(例えば、溶剤、好ましくは反応で使用した脱水溶剤と同種の溶剤ないし水)にゲル化防止剤を混合して液状にしたもの(単に分散されていても良いが、好ましくは溶解されているものが望ましい)を、脱水溶剤を含む留出物(好ましくは脱水溶剤と水との共沸による留出物)を凝縮させる領域、具体的には、脱水溶剤を含む留出物の凝縮液化が行われる凝縮液化用装置、例えば、コンデンサの内部に、好ましくはコンデンサ等の装置の上部(とりわけ塔頂部近傍)からその内部に該留出物と並流接触するように滴下ないし噴霧するものである。また、凝縮液化用装置の種類やタイプ等によっては、ゲル化防止剤を含む溶液をコンデンサ等の装置の内部に仕込んでおいて、これにガス状の留出物を吹き込むあるいは液化した留出物を流し込むようにして接触(相溶ないし分散)させるようにしてもよい。さらに上記態様では、ゲル化防止剤の作用部位をコンデンサ内部としたが、上記部位に加えて、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間の接合部(フランジ部)やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部など、ゲルが形成されやすい部位であってもよい。これらのうち、コンデンサ上部(とりわけ塔頂部近傍)、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部が好ましいゲル化防止剤の作用部位である。また、上記作用部位は、一箇所だけでなく、必要に応じて、複数箇所を同時に設けてもよい。

【0126】(2')ゲル化防止剤を固化した状態で作用させる方法; 粉末状のゲル化防止剤を、脱水溶剤を含む留出物を凝縮液化させる領域、具体的には、脱水溶剤を含む留出物の凝縮液化が行われる凝縮液化用装置、例えば、コンデンサの内部に、好ましくはコンデンサ等の装置の上部(とりわけ塔頂部)からその内部に該留出物と並流接触するように投下ないし散布して降らせるものである。また、コンデンサ等の装置の種類やタイプ等によっては、所定の粒度のゲル化防止剤を予めコンデンサ等の装置の内部に積載ないし充填などして仕込んでおいて接触させるようにしてもよい。さらに上記態様においても、ゲル化防止剤の作用部位をコンデンサ内部としたが、上記部位に加えて、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間の接合部(フランジ部)やペーパーライン

とコンデンサ塔頂部との間のフランジ部等のフランジ部、反応槽等に設置された温度計やのぞき窓に設けられた突起部など、ゲルが形成されやすい部位であってもよい。これらのうち、コンデンサ上部（とりわけ塔頂部近傍）、反応槽とペーパーの立ち上がりラインとの間のフランジ部やペーパーラインとコンデンサ塔頂部との間のフランジ部が好ましいゲル化防止剤の作用部位である。また、上記作用部位は、一箇所でなくてもよく、必要に応じて、複数箇所を同時に設けてもよい。

【0127】（3'）ゲル化防止剤を気化した状態で作用させる方法：ゲル化防止剤を気化（昇華したものを含む）させて、ガス状の凝縮液化を含む留出物（未反応の低沸点原料を含む）を凝縮液化させる前に、脱水溶剤を留出させるのに用いる装置（例えば、エステル化反応に用いた反応装置をそのまま利用するのが望ましい）とコンデンサ等の凝縮液化用装置とを連通する配管経路内に供給して混合させるものである。

【0128】なお、上記（1'）～（3'）の中でも以下に説明する理由から、上記（1'）を採用するのがよいと言える。すなわち、経済的な観点および取り扱いの面からはより低い温度で脱水溶剤を留出し除去するのが望ましく、そのための手法としては、例えば、適量の水を用いて（特に、上記部分中和工程で薄い濃度のアルカリ水溶液で処理した場合には、大量の水が系内に既に存在しており、この水を用いてもよい）留出させる方法等が有効な手段として挙げられる。適量の水を用いて脱水溶剤と留出（共沸）させる場合には、水相側にも低沸点原料が移行し、水と共に留出されるほか、脱水溶剤の留去が漸次進につれて徐々に共沸されてくる留出物中の脱水溶剤の割合が低下し、最終的にはほとんど水（低沸点原料を含む）が留出されるようになることから、ゲル化防止剤を溶剤に溶かしても十分な効果が得られなくなることから、上記（1'）の方法により、ゲル化防止剤を水と混合して作用させることが望ましく、特に、水溶性のゲル化防止剤を使用し、該水溶性ゲル化防止剤を水に溶解して作用させることがより望ましいものである。さらには、未反応の低沸点の原料を含有する留出物に有効に作用する（すなわち、低沸点の原料を含有する留出物が凝縮（液化）した際に、この液化物と速やかに接触し、ゲル化する低沸点の原料が含有されている液化物（水及び有機溶剤）に対して相溶ないし分散すること）ができるように、上記（1'）の方法により、留出物の成分組成に応じてゲル化防止剤を水および／または溶剤に溶解したものを作用させることが望ましい。例えば、経時的な留出物の組成変化をセンサ等によりモニタしながら、作用させるゲル化防止剤組成（例えば、数種のゲル化防止剤を用い、溶剤、好ましくは脱水溶剤に溶解するゲル化防止剤組成と水に溶解するゲル化防止剤組成の混合比率）を変化させても良く、脱水溶剤に溶解するゲル化防止剤は脱水溶剤に溶解させたものと、水に溶解す

るゲル化防止剤は水に溶解させたものを別々の経路より、コンデンサ等の装置内に設けられたそれぞれの噴霧ノズルより滴下ないし噴霧するなどして作用させることが望ましいものである。また、上記（1'）を採用する理由としては、単位重量あたりのゲル化防止剤に対して使用される液体の量が多くなるほど、かかるゲル化防止剤を混合した液体を液化凝縮手段の1つ（＝熱交換媒体）として作用し得るとする利点も挙げられる。

【0129】ここで、水に溶解した状態でゲル化防止剤を作用させる場合に用いることのできる水溶性のゲル化防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メトキノン等が好ましく使用される。

【0130】一方、溶剤に溶解した状態でゲル化防止剤を作用させる場合に、上記ゲル化防止剤を溶解することのできる溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、n-ヘキサン、ヘプタン等が挙げられるが、好ましくはエステル化反応で使用される脱水溶剤と同種のものを用いるのがよい。すなわち、異なる溶剤を用いた場合には、これら混合溶剤を別途回収し再利用するには、多段階で分離精製処理を行う必要があり、再利用に要するコストが高くなり、使い捨てにした方が低コストである。しかし、こうした使い捨てによる混合溶剤の廃棄処理（焼却処理あるいは環境基準値以下に希釈して廃水処理するなど）にも、一定のコストを要し、かつ少なからず大気汚染ないし水質汚染等を招くことから、今日の良く言われる地球に優しい環境づくりにいわば逆行することになる。一方、脱水溶剤と同種のものを用いる場合には、簡単な処理により低コストでの再利用が可能となり、コストおよび環境面で優れていると言える。

【0131】上記第三の実施態様において、ゲル化防止剤を液体（水および／または溶剤）に溶解して作用させる場合にも、ゲル状物の発生を抑制することができるように、コンデンサ等の装置内を通過する低沸点原料（ガスないし液化物）に対して、常にゲル化防止剤が存在し、有効に機能するように供給されればよく、ゲル化防止剤と液体との混合比率としては、特に制限されるものではないが、（ア）水に溶解して作用させる場合には、水100重量部に対して水溶性のゲル化防止剤を0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で、（イ）溶剤に溶解して作用させる場合には、溶剤100重量部に対してゲル化防止剤を0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で溶解する。水100重量部に対して水溶性のゲル化防止剤が0.001重量部未満、若しくは溶剤100重量部に対してゲル化防止剤が0.001重量部未満の場合には、留出物中の低沸点原料に対して適当な濃度のゲル化防止剤を効率よく効果的に接触させることが困難となり虞れがある。また、単位重量のゲル化防止剤に対する液体の量が多くなり、脱水溶剤と共に系外に留去した後の廃棄

等の処理コストが増大するため、経済的に不利となる。一方、水100重量部に対して水溶性のゲル化防止剤が10重量部を超える、若しくは溶剤100重量部に対してゲル化防止剤が10重量部を超える場合には、使用する液体の量（脱水溶剤の留去中に添加される全量）が少なくなるため、単位時間、単位容積当たりの添加量が制限され、低沸点原料との接触頻度が相対的に低下し、未接触のまま液状化しゲル状物を形成するのを効果的に抑制するのが困難になる。そのため、単位時間、単位体積当たりに必要な添加量を確保するには、上記に規定する以上の大量のゲル化防止剤が必要になり、製造コストが上昇する。なお、水および溶剤にそれぞれ溶解したものを併用する場合には、その使用比率に応じて上記（ア）及び（イ）に規定する範囲にとらわれることなく、これらの総計が大体上記（ア）ないし（イ）に規定する範囲あたりになるように、適宜調整すればよい。

【0132】また、溶剤留去工程で、系内のエステル化物および脱水溶剤を含有する溶液から脱水溶剤を留出してから、凝縮液化して系外に除去するまでの装置機構に関しては、この間にゲル化防止剤を作用させるための手段（装置機構）が設けられていれば何ら制限されるものではなく、従来既知の装置機構を適当に組み合わせることができる。例えば、上述したエステル化工程において、エステル化反応中に、反応系内の脱水溶剤を反応系から留出し凝縮液化して反応系に戻し循環させるのに使用した装置機構（単に溶剤循環装置という）の一部を利用してよく、装置設備の簡素化・小型化も図れることから望ましい実施態様の1つと言える。具体的には、ガス状の留出物を凝縮液化するための装置であるコンデンサ等に関しては先の溶剤循環装置をそのまま利用でき、凝縮液化された留出物の分離除去装置である液-液分離装置である水分離器等に関しては先の溶剤循環装置を適宜使用形態を変更して利用できる。すなわち、留出物の成分組成に応じて、当該水分離器に輸送されてくる液状の留出物を、水を系外に除去する輸送経路及び輸送装置であるポンプ等を利用して、水相部分あるいは液状の留出物の全てを系外に除去することができるほか、新たに当該水分離器等に真空ポンプ（エゼクタ）を取り付けて吸引することで、相対的に揮発性の高い成分等を選択的に、あるいは液状の留出物の全てを系外に除去するようにしてもよい。あるいは凝縮液化した留出物をコンデンサ等から別途輸送経路を設けてそのまま系外（例えば、廃棄物処理装置やリサイクル処理装置など）に取り出し、適当に処理（廃棄ないし再利用）することもできる。また、これらの装置にも、適当な制御機構が適宜設けられているのが望ましい。なお、上記に例示した装置機構に変えて、系内の脱水溶剤を留出し凝縮液化して系外に除去させるとする本来的な目的を逸脱しない限り、従来既知の他の手段及びその装置との組み合わせ、あるいは他の手段及びその装置による代替えなどによる方法

を適宜採用することができることもいうまでもない。

【0133】また、当該溶剤留去工程では、エステル化反応終了後（必要に応じて、上記部分中和工程を行い）、系内のエステル化物および脱水溶剤を含有する溶液から脱水溶剤を留去する方法に関しては、特に制限されるものではなく、上述したように水を用いて脱水溶剤と共沸させて留出し除去してもよいし、他の適当な添加剤を加えて脱水溶剤を効果的に除去するようにしてもよいほか、何等の添加剤（水を含む）を用いることなく、留出させて除去する事もできるが、エステル化反応において、酸触媒を用いることが極めて有用（すなわち、その後に部分中和しなければならないことを勘案してもその有用性は極めて高いといえる）であることから、水を用いて脱水溶剤と共沸させて留出し除去する方法が好ましい実施態様の1つと言える。なお、当該溶剤留去工程までに、酸触媒の部分中和処理が行われているため、系内のエステル化物および脱水溶剤を含有する溶液中には、活性な酸触媒及びアルカリはなく（中和により塩になっている）、水を加えて昇温しても加水分解反応が起こらないため、脱水溶剤を留去する上で、水と共沸させる事ができる。なお、水と共沸させるほうが、より低い温度で効率よく脱水溶剤を除去することができるものである。

【0134】上記第三の実施態様による溶剤留去工程において、系内の溶液中から脱水溶剤を留出させるための条件としては、系内の脱水溶剤を好適に留出（蒸発）させることができるものであれば、特に制限されるものではなく、溶剤留去中の系内温度（系内の液温（常圧下））としては、例えば、（1"）水を用いる場合には、通常80～120℃、好ましくは90～110℃であり、（2"）水を用いない場合には、通常80～160℃、好ましくは90～150℃である。上記（1"）ないし（2"）のいずれも場合にも、上記に規定する温度よりも低い温度の場合には、脱水溶剤を蒸発するのに十分な温度（熱量）でなく、脱水溶剤の留去に長時間を要するなど好ましくなく、一方、上記に規定する温度よりも高い温度の場合には、重合の危険性があるほか、多くの熱量が大量の低沸点原料の蒸発に消費されるため好ましくない。また、系内（装置内）圧力は、常圧下または減圧下いずれで行ってもよいが、設備面から、常圧で行うことが望ましい。また、脱水溶剤を含む溶液から溶剤の留出を行うための装置系としては、エステル化反応で使用した装置系（反応槽）をそのまま使用するのがよい。すなわち、エステル化反応後、別途他の装置に内容物を移し変える場合には、設備及び管理費が増加するほか、輸送時にエステル化物等が外的要因（熱、光、輸送温度、輸送圧力、活性な雰囲気ガスの介在）などにより劣化したり、輸送経路内に固着したり、逆に輸送時に装置などから不純物が溶出ないし混入するのを防止する必要があり、余分なコストが発生するなど好ましくな

い。

【0135】なお、エステル化工程において、(メタ)アクリル酸の重合を防止すべく重合禁止剤の存在下に、エステル化反応を行っている場合には、当該重合禁止剤がエステル化反応後(さらには部分中和処理後)においても有効に機能するため、本溶剤留去工程において、系内の溶液中に、新たに重合禁止剤を補充する必要はないが、濃度の薄いアルカリ水溶液を用いて部分中和処理を行っている場合には、系内の溶液中に比較的多くの水が存在している。そのため、例えば、エステル化反応を行う際に使用した重合禁止剤が水に難溶ないし不溶であるような場合に限り、(メタ)アクリル酸が水に溶けて系内の溶液内で重合することがあるため、これを防止する観点から、系内の溶液に水溶性重合禁止剤を加えてから上記に規定する温度まで昇温することが望ましいものである。

【0136】また、上記水溶性重合禁止剤としては、特に制限されるものではなく、例えば、ハイドロキノン、メトキノン、カテコール及びこれらの誘導体(例えば、p-tert-ブチルカテコール等)、ハイドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられる。なかでもハイドロキノン、メトキノンが好ましい。また、これらの水溶性重合禁止剤は、1種若しくは2種以上を混合して使用してもよい。

【0137】上記水溶性重合禁止剤の添加量としては、原料としてのアルコール及び(メタ)アクリル酸の合計使用量に対して0.001~1重量%、好ましくは0.001~0.1重量%である。水溶性重合禁止剤の添加量が、0.001重量%未満の場合には、重合禁止能の発現が不十分な場合があり、水溶性重合禁止剤の添加量が、1重量%を超える場合には、過剰に添加することに見合う重合禁止能が得られず、不経済であり、好ましくない。

【0138】または、エステル化反応終了後(必要に応じて、部分中和処理を行った後)、当該溶剤留去工程において、反応液から脱水溶剤を留去する際に水溶性重合禁止剤を反応液に添加してもよい。しかしながら、本発明者らは、本来的には重合を禁止する目的で添加されていた水溶性重合禁止剤を加えることで、この重合禁止剤が弱いながらも重合活性を有するために、意外にも、未反応の原料、生成物であるエステル化物またはこれらの混合物の重合を招き、高分子量体を形成していたことを見出すとともに、エステル化反応時に添加されていた重合禁止剤が、当該脱水溶剤の留去時にも有効に機能することを見出した。このため、エステル化反応終了後(必要に応じて、部分中和処理を行った後)、当該溶剤留去工程において反応液から脱水溶剤を留去する際の、水溶性重合禁止剤の添加量は、原料のアルコールと(メタ)アクリル酸の全使用量に対して1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは300ppm

m以下であり、特に好ましくは水溶性重合禁止剤を添加せずに溶剤留去工程を行う。この際、水溶性重合禁止剤の使用量が、原料のアルコールと(メタ)アクリル酸の全使用量に対して1000ppmを超える場合には、該水溶性重合禁止剤のもつ重合活性により、上記したような高分子量体の発生を招き、これらを含むエステル化物を単量体成分として利用する場合には、得られる重合体を用いたセメント分散剤等に影響を及ぼすため好ましくない。

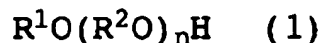
【0139】なお、重合禁止剤の存在下にエステル化反応を行う際には、上記溶剤留去工程では、当該重合禁止剤が上述したようにエステル化反応後(さらには部分中和処理後)においても有効に機能するものである場合には、本溶剤留去工程において、系内の溶液中に、新たに重合禁止剤を補充する必要はないが、濃度の薄いアルカリ水溶液を用いて部分中和処理を行っている場合には、反応液中に比較的多くの水が存在している。そのため、例えば、エステル化反応を行う際に使用した重合禁止剤が水に難溶ないし不溶であり、エステル化反応後(さらには部分中和処理後)においてさほど有効に機能しない場合に限り、未反応の原料やエステル化物が水に溶けて重合することがあるため、これを防止する観点から、水溶性重合禁止剤のもつ重合活性による重合作用と本来的に有する重合禁止能との関係から、重合活性以上に有効に重合禁止能を発現し得る範囲(上記に規定する範囲)において、反応液に水溶性重合禁止剤を加えてから下記に規定する温度まで昇温し、脱水溶剤を水との共沸により留去することが望ましいものである。

【0140】ここで、使用することのできる水溶性重合禁止剤としては、特に制限されるものではなく、例えば、ハイドロキノン、メトキノン、カテコール及びこれらの誘導体(例えば、p-tert-ブチルカテコール等)、ハイドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられる。なかでも、比較的重合活性が低いとの理由から、ハイドロキノン、メトキノンが好ましい。また、これらの水溶性重合禁止剤は、1種若しくは2種以上を混合して使用してもよい。

【0141】第二の概念によると、本発明は、ゲル化防止剤をエステル化反応時に生成する反応生成水を含む留出物に対して作用させながら、下記式(1)：

【0142】

【化9】



【0143】(ただし、 R^1 は炭素原子数1~30の炭化水素基を表わし、 R^2O は炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2O の繰返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2O の繰返し単位はブロック状に付加していてもあ

リアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸を単離するという工程を省略することができるため、量産に適しており、産業上の観点から好ましい。

【0148】上記好ましい態様において、アルコキシポリアルキレングリコールの使用量であるp重量部と（メタ）アクリル酸の使用量であるq重量部は、下記式：

$$40 \leq \lceil (p/n^{1/2})/q \rceil \times 100 \leq 200$$

(ただし、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1～300の数である)の関係を満足することを必須とする。本明細書においては、式： $[(p/n^{1/2})/q] \times 100$ の値を「K値」とも称し、K値は、カルボン酸の重量当たりのポリアルキレングリコール鎖の平均数を表わす尺度である。本発明において、K値は、好ましくは42～190 ($42 \leq K \text{値} \leq 190$)、より好ましくは45～160 ($45 \leq K \text{値} \leq 160$)である、この際、K値が40未満であると、得られるセメント分散剤のセメント分散性能が十分でない。逆に、K値が200を超えると、得られるセメント分散剤のセメント分散性能がやはり低下する上、エステル化反応時間が著しく増大し、生産性が大幅に低下するので好ましくない。

【０１４９】上記第二の概念におけるポリカルボン酸系共重合体（その塩を含む；以下、同様）の製造方法は、アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体を単量体成分として、重合反応を行うことにより、所期の用途に応じた、本発明の重合体を得ることができるものであれば、特に制限されるものではなく、所期の用途に応じて重合されてなるものが含まれると解されるべきである。例えば、特公昭５９－１８３３８号公報、特開平９－８６９９０号公報や特開平９－２８６６４５号公報に記載の方法などの公知の方法と同様にして、（メタ）アクリル酸（塩）、および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体と共に重合反応に供されることによって、セメント分散能に優れたセメント分散剤とすることができるが、これらに限定されるものではなく、本発明の重合体の詳細な説明において例示したそれぞれの公報に記載の重合方法が適用できることはもちろんのこと、これら以外にも従来既知の各種重合方法を適用できることはいうまでもない。また、上記方法のほか、炭酸カルシウム、カーボンブラック、インクなどの顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、ＣＷＭ用分散剤、増粘剤等への利用が可能である。

【０１５０】より具体的には、例えば、本発明のポリカルボン酸系共重合体の製造方法では、アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体を、（メタ）アクリル酸（塩）単量体および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体とともに重合反応する。

【0151】ここで、所望のポリカルボン酸系共重合体

を得るには、重合開始剤を用いてアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体成分等を共重合させれば良い。共重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。

【0152】溶媒中での重合は、回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料のエステル化物の単量体成分および得られる共重合体の溶解性ならびに該共重合体の使用時の便からは、水および炭素原子数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素原子数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

【0153】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0~120℃の範囲内で行なわれる。

【0154】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50~200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0155】また、得られる重合体の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $HS-R^1-E$ 。(ただし、式中 R^1 は炭素原子数1~2のアルキル基を表わし、 E は $-OH$ 、 $-COOM^1$ 、 $-COOR^2$ または $-SO_2M^1$ 基を表わし、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、 R^2 は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、 g は1~2の整数を表わす。)で表わされ、例え

ば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0156】このようにして得られた重合体は、そのままセメント分散剤等の各種用途の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩をセメント分散剤等の各種用途の主成分として用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0157】本発明の重合体の製造方法において、使用することのできるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体成分は、1種単独で用いても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。特に、2種以上を混合して使用する場合には、使用用途に応じた特性(機能・性能等)を発現させることができるように、発現特性の異なる種類を適当に組み合わせて用いることが望ましく、以下の2種の組み合わせが有利である。

【0158】すなわち、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体において、式(1)における平均付加モル数 n が1~97、好ましくは1~10の整数である第1のエステル化物(a^1)と、式(1)における平均付加モル数 n が4~100、好ましくは11~100の整数である第2のエステル化物(a^2)との混合物(ただし、第2のエステル化物(a^2)の平均付加モル数の方が第1のエステル化物(a^1)の平均付加モル数よりも3以上大きいものとする)の組み合わせが有利である。

【0159】このような第1のエステル化物(a^1)と第2のエステル化物(a^2)との混合物を製造する方法は、当該エステル化物の製造方法で説明した通りであり、これらの第1および第2のエステル化物(a^1)および(a^2)を別々にエステル化反応により製造してもよいし、それぞれ相当するアルコールの混合物と、(メタ)アクリル酸とのエステル化反応により製造してもよく、特に後者の方法は工業的に安価の製造方法を提供できる。

【0160】この場合、第1のエステル化物(a^1)と第2のエステル化物(a^2)との重量比は5:95~95:5、好ましくは10:90~90:10である。

【0161】第1のエステル化物(a^1)としては、例えば、メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ

(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が例示される。第1のエステル化物(a^1)は、その側鎖の短鎖アルコールに疎水性を有することが重要である。

【0162】また、共重合のし易さの面からは、側鎖はエチレングリコール単位が多く含まれているのが好ましい。したがって、(a^1)としては、平均付加モル数が1~97、好ましくは1~10の(アルコキシ)(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0163】第2のエステル化物(a^2)としては、例えば、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが例示される。

【0164】高い減水性を得るためには、第2のエステル化物(a^2)の平均付加モル数が4~100のアルコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。そのためには、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましく、ポリエチレングリコール鎖が最も好ましい。よって、第2のエステル化物(a^2)のアルキレングリコール鎖の平均付加モル数 n は、4~100、好ま

しくは11~100である。

【0165】本発明の重合体の製造方法において、使用することのできる、上記(メタ)アクリル酸(塩)単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸ならびにこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0166】本発明の重合体の製造方法において、使用することのできるエステル化物単量体および(メタ)アクリル酸(塩)単量体の単量体成分と共重合可能な単量体の例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；これらのジカルボン酸類と $\text{HO}(\text{R}^{11}\text{O})_{\text{r}}\text{R}^{12}$ ただし、 R^{11} は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 r はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1から100の整数を表わし、 R^{12} は水素または炭素原子数1~22、好ましくは1~15のアルキル基を表わす。)で表わされるアルコールとのモノエステルあるいはジエステル類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アルモニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素原子数1~18、好ましくは1~15の脂肪族アルコールあるいはベンジルアルコール等のフェニル基含有アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0167】このようにして得られた共重合体を主成分とする本発明のセメント分散剤では、良好なセメント分散性能及びスランプ保持性能を発揮することができる。

【0168】また、本発明のセメント分散剤には、上記に規定する重合体成分の他に、従来公知のナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を配合してもよい。すなわち、本発明のセメント分散剤では、上記重合体単独で使用しても良いし、必要に応じて、さらに付加価値を持たせるべく、上記および下記に示す各種成分を配合することができるものであり、これらの配合組成については、目的とする付加的機能の有無により大きく異なるものであり、上記重合体成分を100重量%(全量)ないし主成分とするも

のから、上記重合体成分を高付加価値成分として、従来のセメント分散剤に適量加える態様まで様々であり、一義的に規定することはできない。しかしながら、本発明のセメント分散剤におけるポリカルボン酸系共重合体の配合量は、全成分に対して、通常、5～100重量%、好ましくは50～100重量%である。

【0169】また、本発明のセメント分散剤には、従来公知のセメント分散剤の他に、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を配合することができる。

【0170】このようにして得られる重合体を主成分とするセメント分散剤は、少なくともセメントおよび水よりなるセメント組成物に配合することによりセメントの分散を促進する。

【0171】本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0172】本発明のセメント分散剤は、上記に記載の作用効果を奏するため、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。たとえば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.001～5%、好ましくは0.01～1%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加により高減水率の達成、スランブロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が0.001%未満では性能的に不十分であり、逆に5%を越える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0173】本発明のセメント分散剤は、特定の重量平均分子量を有し、かつ重量平均分子量からピークトップ分子量を差し引いた値が特定の値を有する重合体を主成分とするセメント分散剤であることが望ましい。この際、本発明によるポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量は、所期の用途に応じて適宜最適な範囲に決定されるものであり、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で5000～500000、特に5000～300000の範囲とすることが好ましい。また、重合体の重量平均分子量からピークトップ分子量を差し引いた値は、0～8000であることが必要であり、好ましくは0～7000である。重量平均分子量が500未満では、セメント分散剤の減水性能が低下するために好ましくない。一方、500000を越える分子量では、セメント分散剤の減水性能、スランブロス防止能が低下するために好ましくない。また、重量平均分子量からピークトップ分子量を差し引いた値が8000を越える場合には、得られたセ

ント分散剤のスランブ保持性能が低下するために好ましくない。

【0174】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、例中、特にことわりのない限り、「%」は「重量%」を、また、「部」は「重量部」を表わすものとする。

【0175】実施例1

温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管（コンデンサ）を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽（内容量：30リットル）にメトキシポリ（ $n=25$ ）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部（ K 値=70）、バトールエンズルホン酸水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、コンデンサの塔頂部へフェノチアジン0.5部を含むシクロヘキサン溶液500.5部を滴下した。約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。以上の操作を数バッチ繰り返したあとコンデンサたる還流冷却管の内部を点検したところ、ゲル状物は認められなかった。本実施例の反応組成、反応条件および反応結果を下記表1に示す。

【0176】次に、エステル化反応終了後、得られたエステル化反応液22255部に49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてバトールエンズルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて105℃までに昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂部へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。そして、シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化物の水溶液（1）を得た。

【0177】実施例2

実施例1において、温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×485本、伝熱面積：150m²〕を備えた外部ジャケット付SUS316製反応槽（内容量：30m³）を反応槽として使用する以外は実施例1と同様にしてエステル化反応を行い、反応終了後、コンデンサの内部を点検したところ、ゲル状物は認められなかった。

【0178】実施例3

実施例1において、温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×485本、伝熱面積：150m²〕を備えた外部ジャケット付グラスライニング反応槽（内容量：30m³）を反応槽として使用する以外は実施例1と同様にしてエステル化反応を行い、反応終了後、コンデンサの内部を点検したところ、ゲル状物は認められなかった。

【0179】比較例1

温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管（コンデンサ）を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽（内容量：30リットル）にメトキシポリ（ $n=25$ ）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、バラトルエンスルホン酸水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。反応中、コンデンサの塔頂へのフェノチアジン/シクロヘキサン*

* 溶液の滴下は行わなかった。約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。以上の操作を数バッチ繰り返したあとコンデンサたる還流冷却管の内部を点検したところ、多量のゲル状物が認められた。本比較例の反応組成、反応条件および反応結果を下記表1に示す。

【0180】

【表1】

	反応組成（重量部）						反応条件		反応結果		
	反応槽					コンデンサへの滴下					
	メトキシポリ ($n=25$) エチレングリ コール	メタクリ ル酸	シクロヘ キサン	バラトル エンスル ホン酸	フェノチ アジン	フェノチ アジン	シクロヘ キサン	反応温度 (℃)	ジャケット 温度 (℃)	エステル 化率 (%)	コンデ ンサでの ゲルの発生
実施例1	16500	4700	1060	235	5	0.5	500	115	130	100	なし
比較例1	16500	4700	1060	235	5	なし	なし	115	130	100	発生

【0181】実施例4

温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×485本、伝熱面積：150m²〕を備えた外部ジャケット付ガラスライニング反応槽（内容量：30m³）に、メトキシポリ（ $n=25$ ）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、バラトルエンスルホン酸1水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、フェノチアジンを含むシクロヘキサン溶液（A）（シクロヘキサン中のフェノチアジンの濃度を1000重量ppmにした。）を0.35部/minの速度で、水分離器から反応槽へ循環させる凝縮残液（主にシクロヘキサン）の一部（B）を20部/minの速度で、（A）と（B）を混合後、コンデンサ内に設けられた上向きノズルを通してコンデンサの塔頂へ降らした。

【0182】約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。そして49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてバラトルエンスルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化水溶液を得た。以上の操作を3バッチ繰り返した後コンデンサ内部を目視で点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサ内部を目視で点検したところ、極々微量のゲル状物の発生しか確認されなかった。これは、下記実施例7のものと1年間で比較した場合、非常に少ないものであり、実施例7のものよりも目視で1/10以下まで減少していた。

【0183】本実施例の反応組成、反応条件、コンデンサの塔頂へ降らせるゲル化防止剤溶液組成、部分中和条件、溶剤留去条件および実験結果を下記表2～4に示す。

【0184】実施例5

実施例4において、温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×485本、伝熱面積：150m²〕を備えた外部ジャケット付SUS316製反応槽（内容量：30m³）を反応槽として使用する以外は実施例4と同様にしてコンデンサ内部を目視で点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサ内部を目視で点検したところ、極々微量のゲル状物の発生しか確認されなかった。

【0185】実施例6

実施例4において、温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管（コンデンサ）を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽（内容量：30リットル）を反応槽として使用する以外は実施例4と同様にしてコンデンサ内部を目視で点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサである還流冷却管内部を目視で点検したところ、極々微量のゲル状物の発生しか確認されなかった。

【0186】実施例7

温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×485本、伝熱面積：150m²〕を備えた外部ジャケット付ガラスライニング反応槽（内容量：30m³）に、メトキシポリ（ $n=25$ ）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、バラトルエンスルホン酸1水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応

を行った。別途、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、フェノチアジンを含むシクロヘキサン溶液(A) (シクロヘキサン中のフェノチアジンの濃度を1000重量ppmにした。)を0.35部/minの速度で、水分離器から反応槽へ循環させる凝縮残液(主にシクロヘキサン)の一部(B)を20部/minの速度で、(A)と(B)を混合後、コンデンサ内に設けられた下向きノズルを通してコンデンサの塔頂へ降らした。

【0187】約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。そして49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてパラトルエンスルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化水溶液を得た。以上の操作を3バッチ繰り返した後コンデンサ内部を点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサ内部を目視で点検したところ、極少量のゲル状物が発生しているのが確認された。これは、上記実施例4のものと1年間で比較した場合、目視で10倍以上の差が認められた。

【0188】本実施例の反応組成、反応条件、コンデンサの塔頂へ降らせるゲル化防止剤溶液組成、部分中和条件、溶剤留去条件および実験結果を下記表2~4に示す。

【0189】実施例8

実施例7において、温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部(シェル):内径750mm×長さ4000mm、伝熱管(チューブ):内径24mm×長さ485本、伝熱面積:150m²〕を備えた外部ジャケット付SUS316製反応槽(内容量:30m³)を反応槽として使用する以外は実施例7と同様にしてコンデンサ内部を目視で点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサ内部を目視で点検したところ、極少量のゲル状物が発生しているのが確認された。

【0190】実施例9

実施例7において、温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管(コンデンサ)を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽(内容量:30リットル)を反応槽として使用する以外は実施例7と同様にしてコンデンサ内部を目視で点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサである還流冷却管内部を目視で点検したところ、極少量のゲル状物が発生しているのが確認された。

【0191】実施例10

温度計、攪拌機、水分離器および多管式コンデンサ〔胴部(シェル):内径750mm×長さ4000mm、伝

熱管(チューブ):内径24mm×485本、伝熱面積:150m²〕を備えた外部ジャケット付ガラスライニング反応槽(内容量:30m³)に、メトキシポリ(n=25)エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、パラトルエンスルホン酸1水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、フェノチアジンを含むシクロヘキサン溶液(A) (シクロヘキサン中のフェノチアジンの濃度を1000重量ppmにした。)だけを0.35部/minの速度でコンデンサ内に設けられた下向きノズルを通してコンデンサの塔頂へ降らした。

【0192】約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。そして49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてパラトルエンスルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化水溶液を得た。以上の操作を3バッチ繰り返した後コンデンサ内部を点検したところ、ゲル状物の発生はなかった。さらに1年間、上記バッチ操作を継続した後コンデンサ内部を目視で点検したところ、ゲル状物が発生しているのが確認された。これは、上記実施例4のものと1年間で比較した場合、目視で1000倍以上の差が認められた。

【0193】本実施例の反応組成、反応条件、コンデンサの塔頂へ降らせる重合禁止剤溶液組成、部分中和条件、溶剤留去条件および実験結果を下記表2~4に示す。

【0194】比較例2

温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管(コンデンサ)を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽(内容量:30リットル)に、メトキシポリ(n=25)エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、パラトルエンスルホン酸1水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。なお、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、ゲル化防止対策は行わず、したがって、凝縮残液はおろか、ゲル化防止剤溶液も作用させなかった。

【0195】約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。そして49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてパラトルエンスルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化水溶液を得た。以上の

操作を3バッチ繰り返した後コンデンサ内部を点検したところ、多量のゲル状物の発生が認められた。

【0196】本比較例の反応組成、反応条件、部分中和条件、溶剤留去条件および実験結果を下記表2～4に示す。

【0197】なお、ゲル状物の観察が容易な比較例2において、定期的にコンデンサである冷却還流管内部を観*

* 察したところ、ゲル状物の生成は、コンデンサの塔頂部に多く認められ、さらに、ここで生成したゲル状物が一部流れ落ちるため、ゲル状物はコンデンサ全体で確認できた。

【0198】

【表2】

	反応組成 (重量部)					反応条件			エステル化率 (%)
	メトキシボリ(n=25)エチレングリコール	メタクリル酸	シクロヘキサノール	パラトルエンスルホン酸・水和物	フェノチアジン	反応温度 (°C)	ジャケット温度 (°C)	反応時間 (時間)	
実施例4	16500	4740	1060	235	5	115	130	20	100
実施例7	16500	4740	1060	235	5	115	130	20	100
実施例10	16500	4740	1060	235	5	115	130	20	100
比較例2	16500	4740	1060	235	5	115	130	20	100

【0199】

※ ※【表3】

	ゲル化防止剤溶液または重合禁止剤溶液の作用条件			実験結果		
	ゲル化防止剤溶液(A) (部/min)	凝縮液(B) (部/min)	ノズルの向き	3バッチ後のゲルの発生状況	1年後	
					ゲルの発生状況	ゲルの量
実施例4	0.35	20	上向き	ゲルなし	極々少量	1と仮定する
実施例7	0.35	20	下向き	ゲルなし	極少量	10以上
実施例10	0.35	なし	下向き	ゲルなし	ゲル発生	1000以上
比較例2	なし	なし	なし	ゲル発生	—	—

1) ゲル化防止剤溶液 (A) の濃度 ; シクロヘキサノール溶液中のフェノチアジンの濃度を1000重量ppmとした。

【0200】

★ ★【表4】

	中和工程組成 (重量部)			シクロヘキサノール留去時にコンデンサの塔頂へ降らせるゲル化防止剤溶液 (重量部)	
	エステル化後の反応組成	NaOH	水	ハイドロキノン	水
実施例4	22255	66	4959	1	300
実施例7	22255	66	4959	1	300
実施例10	22255	66	4959	1	300
比較例2	22255	66	4959	1	300

【0201】実施例11

温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管 (コンデンサ) を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽 (内容量: 30リットル) にメトキシボリ (n=25) エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、パラトルエンスルホン酸水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサノール1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シクロヘキサノールの還流開始からエステル化反応終了まで、コンデンサの塔頂へフェノチアジン0.5部を含むシクロヘキサノール溶液500.5部を滴下した。約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。得られたエステル化反応液22255部に4.9%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてパラトルエンスルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて1

05℃までに昇温し、シクロヘキサノールを水との共沸で留去した。シクロヘキサノールの留去中、コンデンサの塔頂へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。そして、シクロヘキサノール留去後、調整水を添加して80%のエステル化物の水溶液を得た。以上の操作を数バッチ繰り返したあとでコンデンサである還流冷却管内部を点検したところ、ゲルは認められなかった。

【0202】本実施例のエステル化工程での反応組成、反応条件およびエステル化率、中和工程での中和条件、およびシクロヘキサノール留去工程でのコンデンサへの滴下組成、並びに本実施例の操作を数バッチ繰り返した後のコンデンサの状態につき下記表5に示す。

【0203】実施例12

実施例11において、温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ [胴部 (シェル) : 内径750mm

m×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×長さ485本、伝熱面積：150m²）を備えた外部ジャケット付SUS316製反応槽（内容量：30m³）を反応槽として使用する以外は実施例11と同様にして80%のエステル化物水溶液を得、得られたエステル化物水溶液について、反応終了後、コンデンサの内部を点検したところ、ゲル状物は認められなかった。

【0204】実施例13

実施例11において、温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×長さ485本、伝熱面積：150m²）を備えた外部ジャケット付ガラスライニング反応槽（内容量：30m³）を反応槽として使用する以外は実施例11と同様にして80%のエステル化物水溶液を得、得られたエステル化物水溶液について、反応終了後、コンデンサの内部を点検したところ、ゲル状物は認められなかった。

【0205】実施例14

温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管（コンデンサ）を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽（内容量：30リットル）にメトキシポリ（n=25）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、バラトルエンスルホン酸水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シ*

*クロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、コンデンサの塔頂へフェノチアジン0.5部を含むシクロヘキサン溶液500.5部を滴下した。約20時間でエステル化率が100%に達したのを確認した。この時点で、還流冷却管たるコンデンサの内部を点検したところ、ゲル状物は認められなかった。

【0206】次に、得られたエステル化反応液22255部に49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてバラトルエンスルホン酸を中和し、ヒドロキノン8部を加えて105℃までに昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へのヒドロキノン/水溶液の滴下は行わなかった。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化物の水溶液を得た。以上の操作を数バッチ繰り返したあとでコンデンサである還流冷却管内部を点検したところ、多量のゲルが認められた。

【0207】本実施例のエステル化工程での反応組成、反応条件およびエステル化率、中和工程での中和条件、およびシクロヘキサン留去工程でのコンデンサへの滴下組成、並びに本比較例の操作を数バッチ繰り返した後のコンデンサの状態につき下記表5に示す。

【0208】

【表5】

	反応組成（重量部）					反応条件		エステル化率（%）
	メトキシポリ（n=25）エチレングリコール	メタクリル酸	バラトルエンスルホン酸	シクロヘキサン	フェノチアジン	反応温度（℃）	反応時間（時間）	
実施例11	16500	4740	235	1060	5	115	20	100
実施例14	16500	4740	235	1060	5	115	20	100
中和工程					コンデンサへの滴下組成		シクロヘキサン留去後のコンデンサの状態	
	エステル化反応液		NaOH	水	ヒドロキノン	水		
実施例11	22255		66	4959	1	300	ゲルなし	
実施例14	22255		66	4959	なし	なし	多量のゲルが付着	

【0209】実施例15

温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ〔胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×長さ485本、伝熱面積：150m²）を備えた外部ジャケット付ガラスライニング反応槽（内容量：30m³）に、メトキシポリ（n=25）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、バラトルエンスルホン酸1水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、貯蔵タンクからフェノチアジンを含むシクロヘキサン溶液（ゲル化防止剤溶液（A）：シクロヘキサン中のフェノチアジンの濃度を1000重量ppmにした溶液）を0.35部/minの速度で、水分離器から反応槽へ戻す凝縮残液（主にシクロヘキサン）

の一部（B）を20部/minの速度で、（A）と（B）を混合後、ゲル化防止剤として、コンデンサ内に設けられた上向きノズルを通してコンデンサの塔頂へ降らした。同時に、水分離器から反応槽へ戻す凝縮残液の一部を、ゲル化防止剤として、10～15部/minの速度でスプレーノズルを通して反応槽側の付け根（フランジ）部分に降らせた。

【0210】約20時間でエステル化率が99%に達したのを確認した後、49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてバラトルエンスルホン酸を中和し、ヒドロキノン8部を加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へヒドロキノン1部を含む水301部を滴下した。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化水溶液を得た。このようにしてエステル化反応が終了した後、反応槽内の内容物をボ

ールフィルター（100メッシュ）に通したところ、ボールフィルター上に残っているゲル状物を秤量したところ、0.3kgであった。

【0211】次に、以上の操作を一年間繰り返した後でオーバーヘッドラインの反応槽側の付け根の部分およびコンデンサ内部を点検（目視）したところ、ゲル状物は認められなかった。この結果により、ゲルの詰まりを防止するためのコンデンサ内部の洗浄回数（1回/3ヶ月程度）が、コンデンサ内部にゲル化防止剤を供給しない場合（少なくとも1回/月）に比べて大幅に減少することができた。

【0212】本実施例の反応組成、反応条件、オーバーヘッドラインへのゲル化防止剤の使用条件、コンデンサへのゲル化防止剤の使用条件、ノズル設置条件、部分中和条件を下記表6～8に示す。

【0213】実施例16

温度計、攪拌機、生成水分離器および多管式コンデンサ（胴部（シェル）：内径750mm×長さ4000mm、伝熱管（チューブ）：内径24mm×485本、伝熱面積：150m²）を備えた外部ジャケット付ガラスライニング反応槽（内容量：30m³）に、メトキシポリ（n=25）エチレングリコール16500部、メタクリル酸4740部、バトールエンズルホン酸1水和物235部、フェノチアジン5部およびシクロヘキサン1060部を仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。別途、シクロヘキサンの還流開始からエステル化反応終了まで、貯蔵タンクからフェノチアジンを含むシクロヘキサン溶液（ゲル化防止剤溶液（A）；シクロヘキサン中のフェノチアジンの濃度を1000重量ppmにした溶液）を0.35部/minの速度で、水分離器から反応槽へ戻す凝縮残液（主にシクロヘキサン）の一部（B）を20部/minの速度で、（A）と（B）を混合後、ゲル化防止剤として、コンデンサ内に設けられた上向きノズルを通してコンデンサの塔頂へ降らした。ただし、反応槽側の付け根（フランジ）部分に*

*はゲル化防止剤溶液はなんら作用させなかった。

【0214】約20時間でエステル化率が99%に達したのを確認した後、49%水酸化ナトリウム水溶液135部と水4890部を加えてバトールエンズルホン酸を中和し、ハイドロキノン8部を加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンの留去中、コンデンサの塔頂へハイドロキノン1部を含む水301部を滴下した。シクロヘキサン留去後、調整水を添加して80%のエステル化水溶液を得た。このようにしてエステル化反応が終了した後、反応槽内の内容物をボールフィルター（100メッシュ）に通したところ、ボールフィルター上に残っているゲル状物を秤量したところ、3kgであった。この結果を上記実施例15の結果と比較することにより、反応槽側の付け根（フランジ）部分にゲル化防止剤（（A）と（B）との混合液）を作用させることにより、このフランジ部分でのゲルの形成が抑制され、ゆえに形成されたゲルが反応槽に落ちて反応槽内に貯まるのを1/10程度抑制することができたのではないかと考察した。

【0215】次に、以上の操作を一年間繰り返した後でオーバーヘッドラインの反応槽側の付け根の部分およびコンデンサ内部を点検（目視）したところ、反応槽側の付け根の部分には多量のゲルが認められた。コンデンサ内部にはゲル状物は認められなかった。この結果により、ゲルの詰まりを防止するためのコンデンサ内部の洗浄回数（1回/3ヶ月程度）が、コンデンサ内部にゲル化防止剤を供給しない場合（少なくとも1回/月）に比べて大幅に減少することができた。

【0216】本実施例の反応組成、反応条件、オーバーヘッドラインへのゲル化防止剤の使用条件、コンデンサへのゲル化防止剤の使用条件、ノズル設置条件、部分中和条件を下記表6～8に示す。

【0217】

【表6】

	反応組成（重量部）					反応条件			エステル化率（%）
	メトキシポリ（n=25）エチレングリコール	メタクリル酸	シクロヘキサン	バトールエンズルホン酸・1水和物	フェノチアジン	反応温度（℃）	ジャケット温度（℃）	反応時間（時間）	
実施例15	16500	4740	1060	235	5	115	130	20	99
実施例16	16500	4740	1060	235	5	115	130	20	99

【0218】

【表7】

	オーバーヘッドラインでの ゲル化防止剤の作用条件			コンデンサ塔頂での ゲル化防止剤の作用条件		
	オーバーヘッドラインで 作用させる ゲル化防止剤の種類	ゲル化防止 剤の循環量 (部/min)	ノズル部の 設置条件	ゲル化防止剤の混合比率		ノズルの向き
				貯蔵タンクから のゲル化防止剤 溶液 (A) (部/min)	水分離器から循環 される凝縮液の一部 (B) (部/min)	
実施例15	凝縮液の一部（コンデンサで作用させたゲル化防止剤に由来するもの）	10～15	反応槽側の付け根部分に設置	0.35	20	上向き
実施例16	—	0	ノズル部は設置せず	0.35	20	上向き

1) ゲル化防止剤溶液 (A) の濃度；シクロヘキサン溶液中のフェノチアジンの濃度を1000重量 ppmとした。

【0219】

【表8】

中和工程の組成（重量部）		
エステル化反応液	NaOH	水
22255	66	4959

【0220】実施例17

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管（コンデンサ）を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽（内容量：30リットル）に、水8200部を仕込み、攪拌下で上記反応器を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。次に、上記反応器内に、実施例1で得られた80%のエステル化物水溶液（1）13100部に3-メルカプトプロピオン酸94部を溶解させた溶液を4時間かけて滴下すると同時に、過硫酸アンモニウム125部を水1000部に溶解させた水溶液を5時間かけて滴下した。滴下終了後、反応混合液を80℃に1時間維持した。さらに、この反応混合液のpHを水酸化ナトリウムで8になるように調節することにより、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で重量平均分子量21000の本発明のポリカルボン酸（1）を得た。

【0221】このようにして得られたポリカルボン酸（1）をそのままセメント分散剤として用い、以下の、モルタル試験方法に従ってセメント組成物（1）を調製し、フロー値を測定した。結果を下記表9に示す。

【0222】＜モルタル試験方法＞上記で得られたセメント分散剤〔ポリカルボン酸（1）〕を含む水240部、セメントとして普通ポルトランドセメント（太平洋セメント製）400部及び豊浦産標準砂800部を、モルタルミキサーで混練して、セメント組成物（1）を調製した。なお、セメント分散剤の添加量は下記表9に示

す。

【0223】次に、このセメント組成物（1）を直径55mm、高さ55mmの中空円筒に充填した後、円筒を垂直に静かに持ち上げ、広がったセメント組成物（1）の長径と短径を測定し、その平均値をフロー値とした。

【0224】実施例18

実施例1において、メトキシポリ（n=25）エチレングリコールの使用量を19430部に、及びメタクリル酸の使用量を1810部（K値=215）に変更した以外は、実施例1と同様のエステル化反応を行なったところ、約90時間でエステル化率約99%を確認した。次に、シクロヘキサンを水との共沸で留去した後、調整水を添加して80%のエステル化物水溶液（2）を得た。

【0225】次に、温度計、攪拌機、生成水分離器および還流冷却管（コンデンサ）を備えた外部ジャケット付ガラス製反応槽（内容量：30リットル）に、水8200部を仕込み、攪拌下で上記反応器を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。続いて、上記反応器内に、上記で得られた80%のエステル化物水溶液（2）13700部に3-メルカプトプロピオン酸58部を溶解させた溶液を4時間かけて滴下すると同時に、過硫酸アンモニウム122部を水2300部に溶解させた水溶液を5時間かけて滴下した。滴下終了後、反応混合液を80℃に1時間維持した。さらに、この反応混合液のpHを水酸化ナトリウムで8になるように調節することにより、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で重量平均分子量19700のポリカルボン酸（2）を得た。

【0226】このようにして得られたポリカルボン酸（2）をそのままセメント分散剤として用い、実施例17と同様にして、モルタル試験方法に従ってセメント組成物（2）を調製し、フロー値を測定した。結果を下記表9に示す。

【0227】

【表9】

	セメント分散剤	添加量 ^{a)}	フロー値
実施例17	ポリカルボン酸(1)	0.15%	105mm
実施例18	ポリカルボン酸(2)	1.0%	60mm

a) セメントに対する固形分換算(重量%)

【0228】表9に示される結果から、K値が好ましい範囲(40~200)の上限を超えると、フロー値が顕著に下がり、ゆえにセメント分散能が減少することが確認された。

【0229】

【発明の効果】(1) 本発明に係るエステル化物の製造方法では、留出物に対してゲル化防止剤を作用させることにより、ゲル状物の形成を防止することができ、コンデンサ等の装置や配管経路の閉塞を防止することができるほか、反応生成水を分離除去した留出物を反応系に還流することによっても得られるエステル化物の品質の低下を招くこともなく、該エステル化物を用いて製造されるセメント分散剤等の製品の性能及び品質の低下もない。

【0230】(2) 特に、ゲル化防止剤を反応生成水を含む留出物を凝縮させる領域で作用させることで、上記(1)に示す作用効果がより顕著に得られる。

【0231】(3) 同様に、特に、ゲル化防止剤をコンデンサ(好ましくはコンデンサの塔頂部近傍)内で作用させることで、上記(1)に示す作用効果がより顕著に得られる。

【0232】(4) ゲル化防止剤を反応生成水を共沸物として留出するために用いる脱水溶剤と同種の溶剤と混合して加することで、上記(1)~(3)に記載の作用効果を奏することができるほか、還流により反応系内に脱水溶剤およびゲル化防止剤の溶解に使用した溶剤の双方を分離して脱水溶剤のみを還流することができるような装置を新たに設けなくともよく、これらを全て還流して反応系内に戻しても、反応系内から共沸される留出物の組成に変化がないので、共沸温度にが変動しないので反応系内の温度管理が容易であり、その制御系も複雑化することもない。

【0233】(5) ゲル化防止剤が上記(4)の溶剤に溶解性を有する際には、ゲル化防止剤を溶剤に溶解させて作用させることができるため、上記(1)~(4)に記載の作用効果を奏することができるほか、その取り扱いが容易である；留出物が凝縮液化されたものに対して並流接触等の接触方法により素早く作用させることができる；および例えば、ゲル化防止剤を溶剤に溶解させた液にガス状の留出物を吹込んでやれば、液状化と同時にゲル化防止剤を接触させることもできるなど極めて効率の良く作用させる各種の手法を採用することができるなどの利点がある。

【0234】(6) 原料の1つである式(1)のアル

コールのnが、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、2~300の数を表わすものを使用する場合には、上記(1)~(5)に記載の作用効果を奏することができるほか、エステル化反応により得られるエステル化物は、ゲル状物などの不純物が効果的に除去されており、これを用いて成るセメント分散剤では、その分散性能はもとより、スランプ保持性能や減水性能にも優れており、セメント分散剤の主成分である重合体の原料として有用な単量体成分とすることができる点で有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るエステル化物の製造方法に用いられる代表的な装置構成の概略図である。

【図2】 本発明の第二の実施態様に係る代表的なゲル化防止剤供給機構の装置構成を含めた本発明の製造装置の一実施形態を表す概略説明図である。

【図3】 コンデンサ直前のオーバーヘッドライン内にノズルを設置した様子を表す概略説明図である。

【図4】 保存部を兼ね備えるた水分離器の概略説明図である。

【符号の説明】

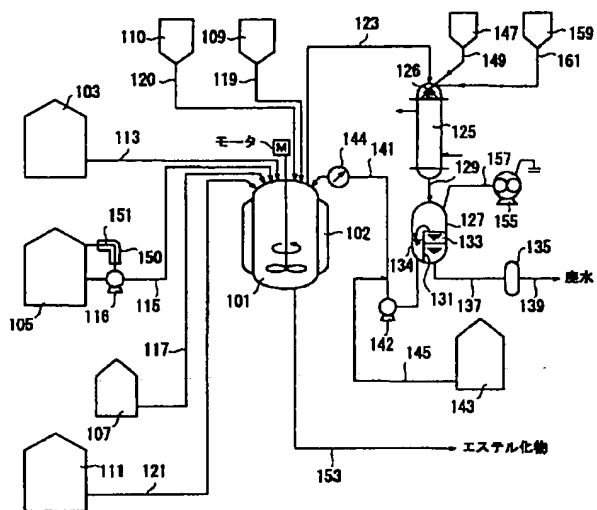
- 101…反応槽、
- 102、150…ジャケット、
- 103…アルコール用の原料貯蔵タンク、
- 105…(メタ)アクリル酸用の原料貯蔵タンク、
- 107…触媒貯蔵タンク、
- 109…重合禁止剤貯蔵タンク、
- 111…中和剤貯蔵タンク、
- 113、115、117、119、121、123、129、137、139、141、145、149、153、157…配管、
- 116…ポンプ、
- 125…コンデンサ、
- 126…噴霧ノズル、
- 127…水分離器、
- 131…仕切板、
- 133、134…水分離器内部の室、
- 135…反応生成水の処理タンク、
- 142…循環ポンプ、
- 143…脱水溶剤貯蔵タンク、
- 147…ゲル化防止剤貯蔵タンク、
- 151…循環経路、
- 155…真空ポンプ、
- 501…反応槽、
- 502…ジャケット、

503、520～525…配管、
505…コンデンサ、
506…ノズル部、
507…水分離器、

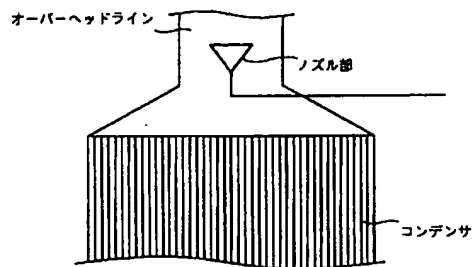
* 508…保存タンク、
509…重合禁止剤溶液貯蔵タンク、
510～513…ポンプ。

*

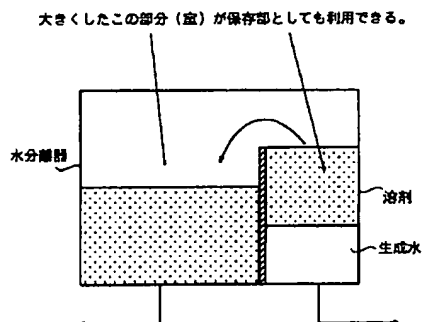
【図1】



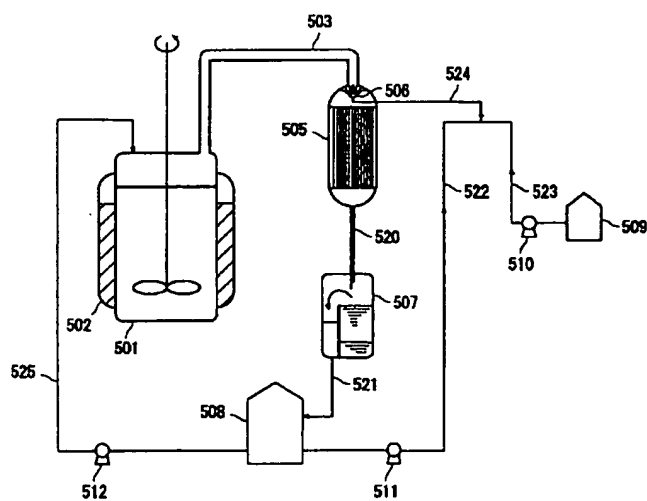
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 08 F 290/06
299/02
C 04 B 103:40

識別記号

F I
C 08 F 290/06
299/02

テーマコード(参考)